

T H E S E

présentée

A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

Jean - Claude **M E S L I N**

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

=

**HETEROCYCLES SULFURES ET AZOTES DERIVES DES VINYLOGUES DE THIOAMIDES,
DES THIOACYLFORMAMIDINES ET DES COMPOSES DE CONDENSATION
DU SULFURE DE CARBONE SUR LES LACTAMES**

=

Soutenue le 8 Octobre 1974 devant la commission d'examen

M. J. METZGER
M. G.J. MARTIN

}

Présidents

M. G. CHAPELET-LETOURNEUX
M. H. QUINIOU

}

Examineurs

T H E S E

présentée

A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

Jean - Claude M E S L I N

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

=

**HETEROCYCLES SULFURES ET AZOTES DERIVES DES VINYLOGUES DE THIOAMIDES,
DES THIOACYLFORMAMIDINES ET DES COMPOSES DE CONDENSATION
DU SULFURE DE CARBONE SUR LES LACTAMES**

=

Soutenue le 8 Octobre 1974 devant la commission d'examen

M. J.	METZGER	}	Présidents
M. G.J.	MARTIN		

M. G.	CHAPELET-LETOURNEUX	}	Examineurs
M. H.	QUINIOU		

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique II de l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes, sous la direction de Monsieur le Professeur H. QUINIOU. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches et pour les encouragements qu'il m'a si souvent prodigués.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur J. METZGER de l'Université de Droit d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, Directeur de l'Institut de pétroléochimie et de synthèse organique industrielle, ainsi qu'à Monsieur le Professeur G.J. MARTIN de l'U.E.R. de Chimie de Nantes, pour avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur G. CHAPELET-LETOURNEUX, Ingénieur de la Société ELF, qui a accepté d'examiner ce travail.

Qu'il me soit permis de mentionner ici les chercheurs et le personnel des différents services pour leur amicale collaboration.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
PREMIERE PARTIE	
Synthèse d'hétérocycles sulfurés à partir des vinylogues de thioamides et des vinylogues de dithiocarbamates.....	6
CHAPITRE I - Acyl-2 thiophènes.....	7
I - Rappels bibliographiques.....	7
II - Acyl-2 aryl-5 thiophènes à partir des vinylogues de thioamides.....	10
Partie expérimentale.....	20
CHAPITRE II - 2H-thiopyrannones-2, 2H-thiopyrannethiones-2..	26
I - Rappels bibliographiques.....	28
II - Action du cétène sur les vinylogues de thioamides : aryl-6 2H-thiopyrannones-2 et aryl-6 2H-thiopyran- nethiones-2.....	32
III - Action du phénylcétène sur les vinylogues de thioamides : diaryl-3,6 2H-thiopyrannones-2 et diaryl-3,6 2H-thiopyrannethiones-2.....	42
IV - Action du dichlorocétène sur les vinylogues de thioamides : amino-4 aryl-6 chloro-3 2H-thio- pyrannones-2.....	51
V - Détermination de la conformation des acyl-3 aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2 par la mesure du moment dipolaire.....	56
Partie expérimentale.....	66

CHAPITRE III - Action du cétène et du sulfène sur un vinylogue de dithiocarbamate.....	76
I - Action du cétène.....	76
II - Action du sulfène.....	84
Partie expérimentale.....	87

DEUXIEME PARTIE

Synthèse d'hétérocycles azotés et sulfurés à partir des N,N-diméthyl N'-thioaroylformamidines.....	93
---	----

CHAPITRE I - N,N-diméthyl N'-thioaroylformamidines.....	94
I - Préparation des N'-aroylformamidines et des N'-thioaroylformamidines.....	94
II - Oxydation des N'-thioaroylformamidines.....	98
III - Réactions des N'-thioaroylformamidines avec l'ammo- niac, l'hydrazine et l'hydroxylamine.....	99
IV - Méthylation des N'-thioaroylformamidines.....	100
Partie expérimentale.....	104

CHAPITRE II - Aroyl-5 thiazoles, 6H-thiazine-1,3 ones-6 et 6H-thiazine-1,3 thiones-6.....	110
I - Aroyl-5 thiazoles.....	110
II - Comparaison entre la réactivité des vinylogues de thioamides et celle des N'-thioaroylformamidines....	115
III - Aryl-2 6H-thiazine-1,3 ones-6 et aryl-2 6H-thiazine- 1,3 thiones-6.....	117
IV - Action du phénylcétène : diaryl-2,5 6H-thiazine-1,3 ones-6.....	123
Partie expérimentale.....	127

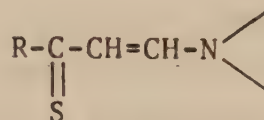
TROISIEME PARTIE

Composés hétérocycliques obtenus par condensation du sulfure de carbone sur les lactames.....	134
I - Condensation du sulfure de carbone sur les lactames.....	140
II - Action du pentasulfure de phosphore et de l'acide per- chlorique sur les dérivés triméthylés <u>2a</u> et <u>2b</u>	144

III - Action de l'ammoniac sur les perchlorates <u>6</u>	146
IV - Action des arylamines sur les perchlorates <u>6</u>	147
V - Détermination des structures des composés <u>7</u> et <u>8</u>	149
Partie expérimentale.....	154
CONCLUSION.....	166
BIBLIOGRAPHIE.....	172
METHODES DE MESURE.....	179
INDEX.....	181

INTRODUCTION

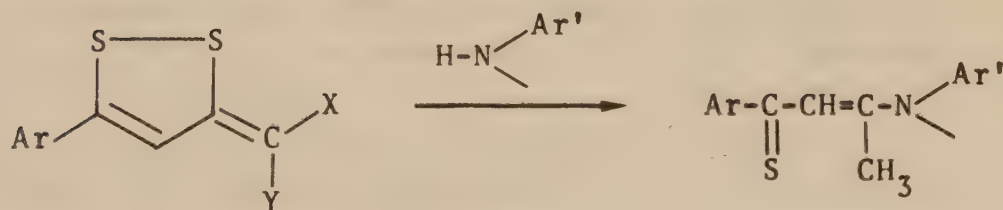
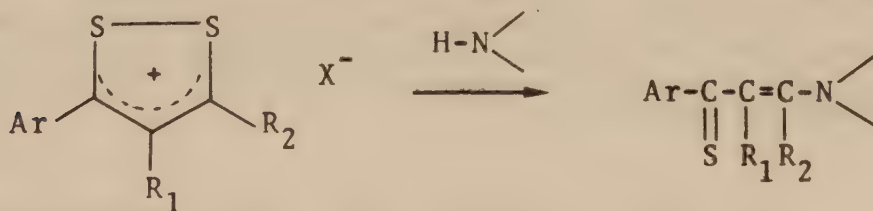
Dans la première partie de notre travail, nous avons poursuivi l'étude des propriétés chimiques des vinylogues de thioamides (énaminothiocétones) 1 :



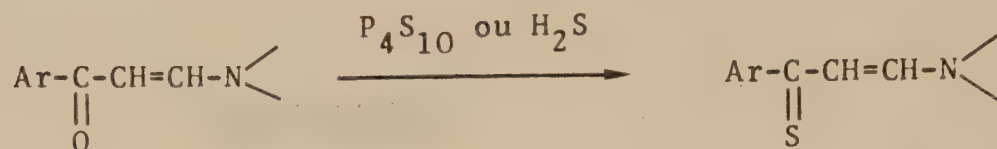
1

Les premiers travaux relatifs à ces composés datent de 1963 (1). La série thioaroylée a été obtenue :

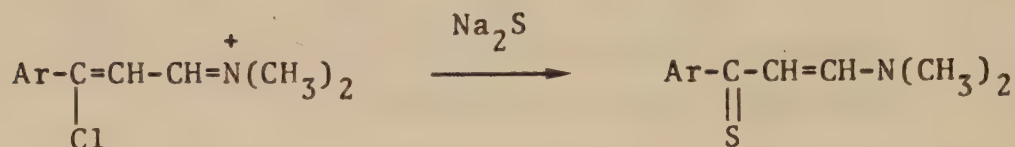
- par ouverture de cycles dithioliques consécutivement à l'attaque par les amines (1 à 7) :



- par conversion d'énaminocétones en énaminothiocétones par le pentasulfure de phosphore ou le sulfure d'hydrogène (8) :



- ou par action du sulfure de sodium sur les sels de N-(aryl-3 chloro-3 allylidène) diméthylammonium(9) :



La série thioalkylée n'a été décrite que plus récemment, les composés correspondants sont moins stables (10, 11).

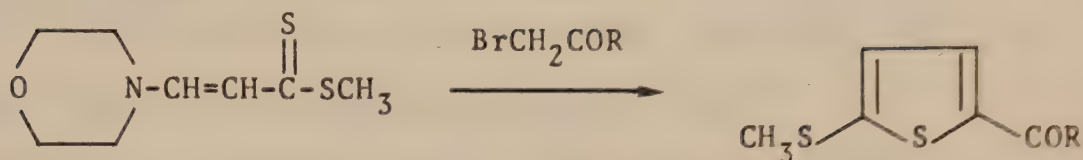
En synthèse organique, la réactivité des vinylogues de thioamides revêt un intérêt particulier. Ces composés sont en effet susceptibles de réagir par plusieurs voies.

Ce sont des thiocétones α -éthyléniques potentielles (12), bien que l'on n'ait pu éviter jusqu'à présent la dimérisation cyclisante de celles-ci.

Ce sont des nucléophiles à trois centres, susceptibles de réagir par le soufre, le carbone 2 et l'azote, des électrophiles ambidents réactifs par les carbones 1 et 3 (2, 4, 5, 13, 14).

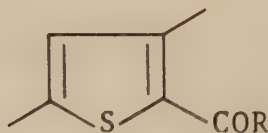
Nous nous sommes attaché ici à étudier le caractère dipolarophile 1-4 des vinylogues de thioamides. Cette réactivité nous a été suggérée par l'observation des travaux de SMUTNY (15) qui décrit la synthèse de thiophènes disubstitués en 2 et 5 à partir d'aminodithioacrylates (vinylogues de dithiocarbamates) et de composés

carbonylés α -halogénés:

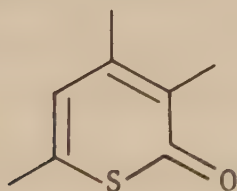


D'autre part, il a été montré au laboratoire (16) que vis-à-vis des diénophiles couramment utilisés dans les réactions de DIELS et ALDER, les vinylogues de thioamides se comportent comme de bons diènes.

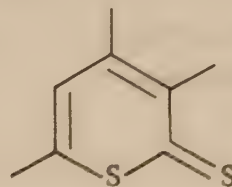
Nous avons opposé les vinylogues de thioamides aux cétones α -halogénées. Nous obtenons dans ces conditions des acyl-2 thiophènes.



Opposées à différents cétones, les aminopropènethiones permettent d'obtenir des 2H-thiopyrannones-2 diversement substituées, qui peuvent ensuite être converties en 2H-thiopyrannethiones-2 :



et

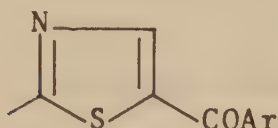


Nous mettrons également en évidence la similitude entre la réactivité des vinylogues de dithiocarbamates et celle des vinylogues de thioamides.

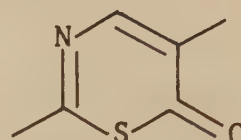
Dans la deuxième partie de notre travail, nous nous sommes attaché à étendre aux N'-thioaroylformamidines Ar-CS-N=CH-N les réactions effectuées jusqu'ici sur les vinylogues de thioamides.

Après avoir brièvement rappelé le mode de préparation de ces composés (17) nous étudierons leur réactivité : stabilité vis-à-vis des oxydants, alkylation.

Nous exposerons ensuite les réactions qui, à partir des N'-thioaroylformamidines, conduisent aux aroyl-5 thiazoles et aux 6H-thiazine-1,3 ones-6 :



et



L'étude que nous menons dans la troisième partie de notre travail est relative à la condensation du sulfure de carbone, en milieu alcalin, sur les lactames. Ces composés présentent a priori deux centres d'attaque possibles pour le sulfure de carbone : le méthylène en α du carbonyle et l'atome d'azote.

Nous nous attacherons tout d'abord à étudier la possibilité de condenser sélectivement ou simultanément une ou deux molécules de sulfure de carbone sur les sites nucléophiles des lactames.

La sulfuration par le pentasulfure de phosphore des produits obtenus par cette voie conduit à des composés de structure aza-3 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalénique qui posent des problèmes structuraux intéressants.

Les résultats seront exposés dans l'ordre suivant :

Première partie

Synthèse d'hétérocycles sulfurés à partir des vinylogues de thioamides et des vinylogues de dithiocarbamates.

Chapitre I - Acyl-2 thiophènes

Chapitre II - 2H-thiopyrannones-2, 2H-thiopyrannethiones-2

Chapitre III - Action du cétène et du sulfène sur un vinylogue de dithiocarbamate.

Deuxième partie

Synthèse d'hétérocycles azotés et sulfurés à partir des N,N-diméthyl N'-thioaroylformamidines.

Chapitre I - N,N-diméthyl N'-thioaroylformamidines

Chapitre II - Aroyl-5 thiazoles, 6H-thiazine-1,3 ones-6 et 6H-thiazine-1,3 thiones-6.

Troisième partie

Composés hétérocycliques obtenus par condensation du sulfure de carbone sur les lactames.

PREMIERE PARTIE

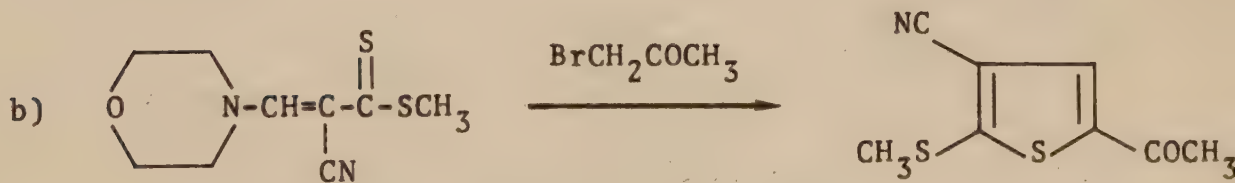
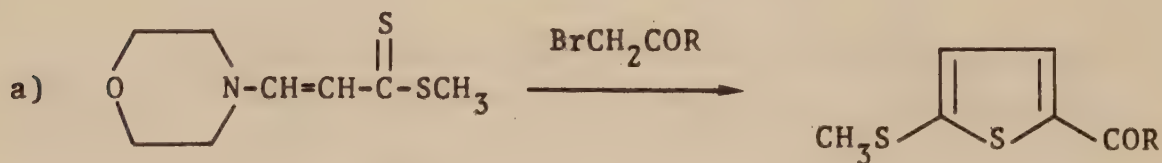
SYNTHESE D'HETEROCYCLES SULFURES A PARTIR DES
VINYLOGUES DE THIOAMIDES ET DES VINYLOGUES
DE DITHIOCARBAMATES.

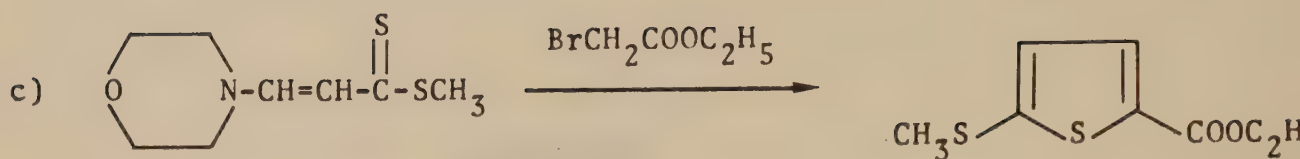
CHAPITRE I

ACYL-2 THIOPHENES

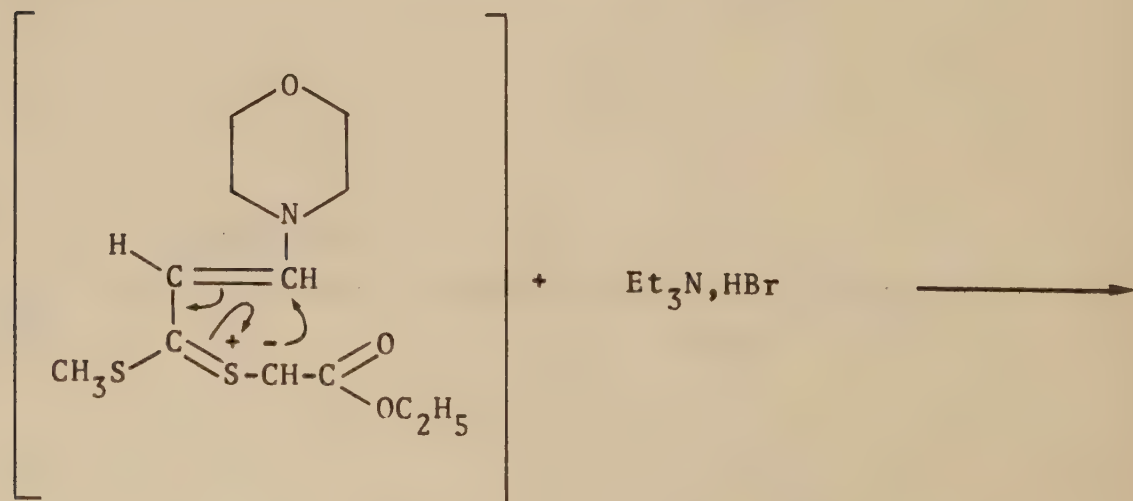
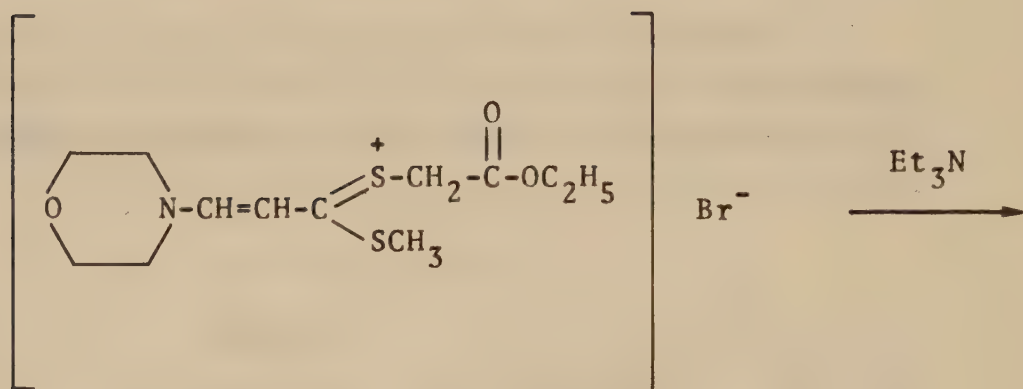
I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

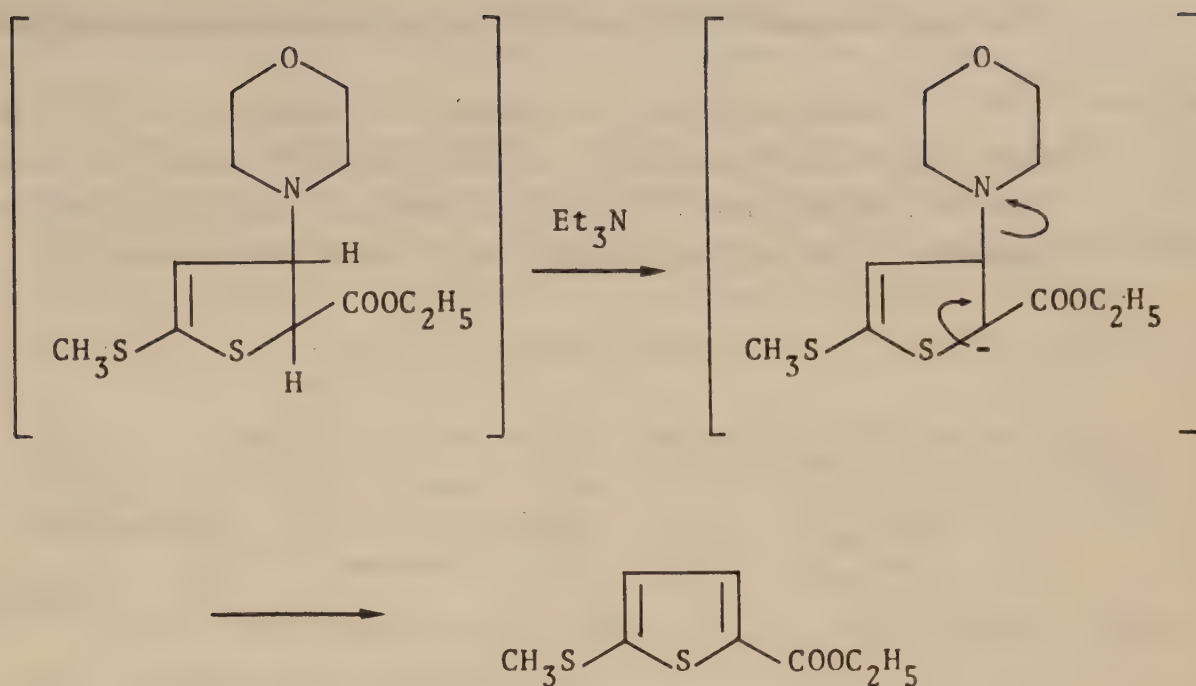
En 1969, SMUTNY (15) décrit la synthèse de thiophènes disubstitués en positions 2 et 5 à partir d'aminodithioacrylates (18) (vinylogues de dithiocarbamates) et de composés carbonylés α -halogénés :





Pour la réaction c), SMUTNY propose le mécanisme suivant :





La structure des composés thiophéniques obtenus dans ces réactions est indépendante de la nature du radical aminé présent dans le vinylogue de dithiocarbamate de départ. Cependant, SMUTNY utilise toujours un motif aminé aliphatique et n'observe pas ce type de cyclisation avec un groupement arylamino.

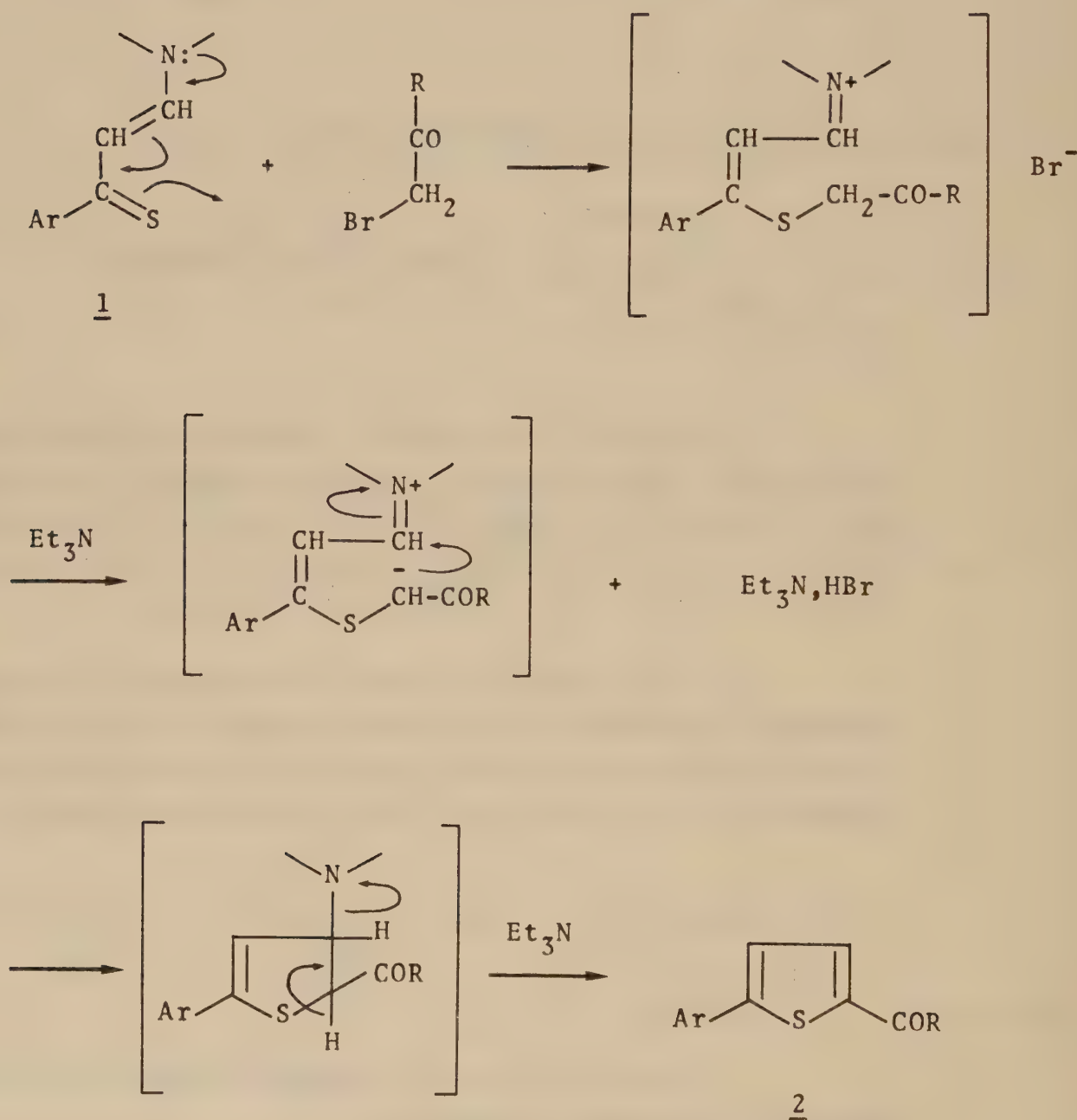
Les aminodithioacrylates et les vinylogues de thioamides présentent une analogie de structure certaine. De plus, CLESSE (13) a montré au laboratoire, que la réaction d'alkylation des aminopropènethiones s'effectue sur l'atome de soufre nucléophile :



Il nous a donc semblé possible d'étendre la réaction de SMUTNY aux vinylogues de thioamides.

II - ACYL-2 ARYL-5 THIOPHENES A PARTIR DES VINYLOGUES DE THIOAMIDES

Quand on oppose le bromure de phénacyle, ou plus généralement une bromométhylcétone, aux aminopropènethiones, on observe bien la condensation attendue qui conduit, après cyclisation en présence de triéthylamine, aux acyl-2 aryl-5 thiophènes 2 :



Pour les aminodithioacrylates, cette réaction n'est observée qu'avec un groupement aminé aliphatique (le plus souvent morpholino ou pipéridino). Dans le cas des vinylogues de thioamides, on observe le même phénomène ; les essais tentés sur les arylamino-propènethiones ont toujours été négatifs. Les diméthylamino ou diéthylaminopropènethiones réagissent avec des rendements médiocres. Seuls les composés comportant un groupement alkylamino cyclique (morpholino ou pipéridino) donnent des résultats satisfaisants.

Etant donné que le groupement aminé n'intervient pas dans la structure du produit final, nous avons toujours utilisé dans ces réactions les pipéridinopropènethiones.

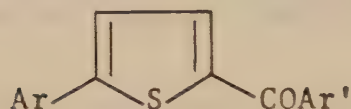
Les α -bromocétones utilisées sont : le bromure de phénacyle et le bromure de p-bromophénacyle.

Les composés 2 ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

La bromacétone conduira par un mode opératoire légèrement différent aux acétyl-2 aryl-5 thiophènes 3 qui sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU I

Aryl-2 benzoyl-5 thiophènes et
aryl-2 p-bromobenzoyl-5 thiophènes



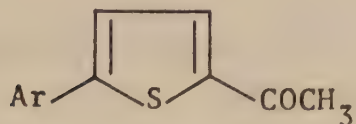
2

Composés	Ar	Ar'	F°C (réf)	Rdt %
<u>2a</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	129-130 (19)	56
<u>2b</u>	C ₆ H ₅	p-BrC ₆ H ₄	184-186	57
<u>2c</u>	p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	153-155 (20)	63
<u>2d</u>	p-ClC ₆ H ₄	p-BrC ₆ H ₄	171-172	67
<u>2e</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-BrC ₆ H ₄	189-191	45
<u>2f</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	159-160 (21)	55
<u>2g</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-BrC ₆ H ₄	191-193	65
<u>2h</u>	C ₄ H ₃ S*	C ₆ H ₅	75	58
<u>2i</u>	C ₄ H ₃ S*	p-BrC ₆ H ₄	139-142	40

* C₄H₃S = thiényl-2'

TABLEAU II

Acétyl-2 aryl-5 thiophènes

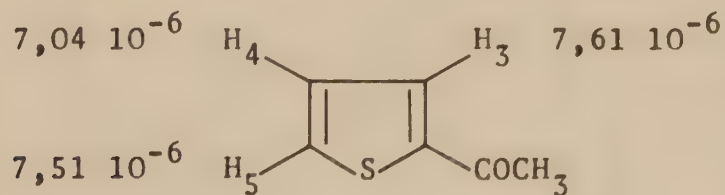


3

Composés	Ar	F°C (réf)	Rdt %
<u>3a</u>	C ₆ H ₅	113-115 (22)	63
<u>3b</u>	p-BrC ₆ H ₄	144-146	71
<u>3c</u>	p-ClC ₆ H ₄	115-117 (23)	55
<u>3d</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	116-118	56
<u>3e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	150-152 (24)	40

Les spectres de RMN des composés décrits confirment bien la structure proposée.

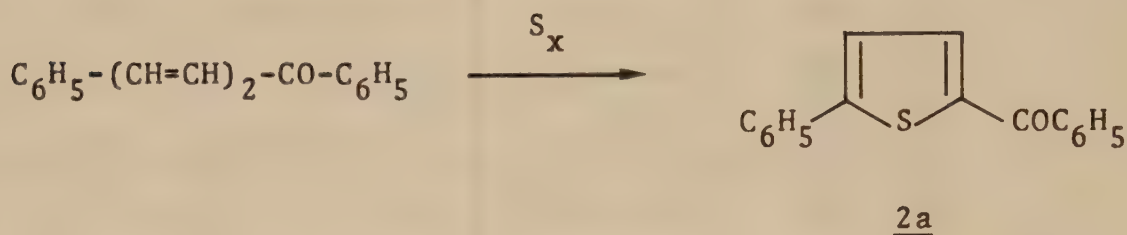
L'attribution des signaux des protons en positions 3 et 4 des acétyl-2 aryl-5 thiophènes 3 a été facilitée par comparaison avec le spectre de l'acétyl-2 thiophène (25) :



Le proton en position 3 apparaît à $7,61 \cdot 10^{-6}$. Nous avons attribué cette position au proton qui dans les composés 3 apparaît entre $7,53$ et $7,63 \cdot 10^{-6}$.

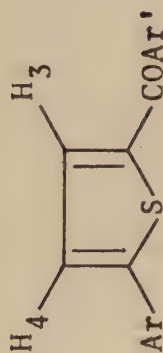
Les spectres de RMN des composés 2 et 3 sont rassemblés dans les tableaux III et IV.

Nous avons de plus confirmé la structure de l'un de ces composés, le benzoyl-2 phényl-5 thiophène, en le reproduisant selon un mode opératoire décrit : action du soufre à $210-220^{\circ}\text{C}$ sur la diphényl-1,5 pentadiène-2,4 one-1 (21) :



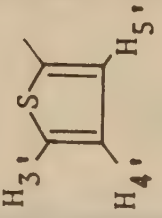
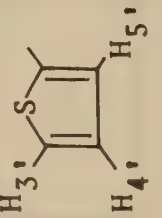
Les spectres infrarouges des deux échantillons de benzoyl-2 phényl-5 thiophène sont identiques.

TABLEAU III

Spectres de RMN des aryl-2 aryl-5 thiophènes : (solvant CDCl_3)2

Composés	Ar	Ar'	INTERPRETATIONS			
			H_3	H_4	Ar'	Ar
<u>2a</u>	C_6H_5	C_6H_5	7,60 (d) $J_{3-4} = 4,1\text{Hz}$	7,37 (d) $J_{4-3} = 4,1\text{Hz}$	7,49 (m): 3H en m et p 7,93 (m): 2H en o	7,5 (m)
<u>2b</u>	C_6H_5	p-Br C_6H_4	7,55 (d) $J_{3-4} = 4\text{Hz}$	7,32 (d) $J_{4-3} = 4\text{Hz}$	7,71 (quasi s)	7,44 (m)
<u>2c</u>	p-Cl C_6H_4	C_6H_5	masqué	7,30 (d) $J_{4-3} = 4\text{Hz}$	7,49 (m): 3H en m et p 7,83 (m): 2H en o	7,55 (quasi s)

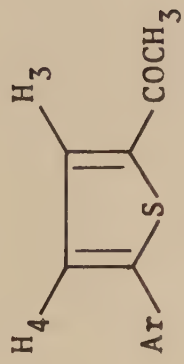
Spectres de RMN des aryl-2 aryl-5 thiophènes : (solvant CDCl_3)

Composés	Ar	Ar'	INTERPRETATIONS			
			H_3	H_4	Ar'	Ar
<u>2f</u>	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	C_6H_5	$\begin{matrix} 7,60 \\ (\text{d}) \\ J_{3-4} = 4\text{Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,28 \\ (\text{d}) \\ J_{4-3} = 4\text{Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,61\text{ (m)}: 3\text{H en m et p} \\ 7,91\text{ (m)}: 2\text{H en o} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,00\text{ et }7,66 \\ (2\text{d}) \\ \Sigma J = 9\text{ Hz} \end{matrix}$
<u>2h</u>		C_6H_5	$\begin{matrix} 7,38 \\ (\text{d}) \\ J_{3-4} = 3,9\text{Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,17 \\ (\text{d}) \\ J_{4-3} = 3,9\text{Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,39\text{ (m)}: 3\text{H en m et p} \\ 7,72\text{ (m)}: 2\text{H en o} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,03(2\text{d}): \text{H}_4^* \\ J_{4'-3'} = 3,5\text{Hz} \\ J_{4'-5'} = 5,3\text{Hz} \end{matrix}$
<u>2i</u>		$\text{p-BrC}_6\text{H}_4$	$\begin{matrix} 7,48 \\ (\text{d}) \\ J_{3-4} = 4\text{Hz} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7,17 \\ (\text{d}) \\ J_{4-3} = 4\text{Hz} \end{matrix}$	$7,63\text{ à }7,75 \\ (2\text{m})$	$\begin{matrix} 7,03(2\text{d}): \text{H}_4^* \\ J_{4'-3'} = 3,6\text{Hz} \\ J_{4'-5'} = 5,2\text{Hz} \end{matrix}$

* Des incertitudes subsistent sur la localisation des signaux de protons en positions 3' et 5'.

TABLEAU IV

Spectres de RMN des acétyl-2 aryl-5 thiophènes : (solvant CDCl₃)



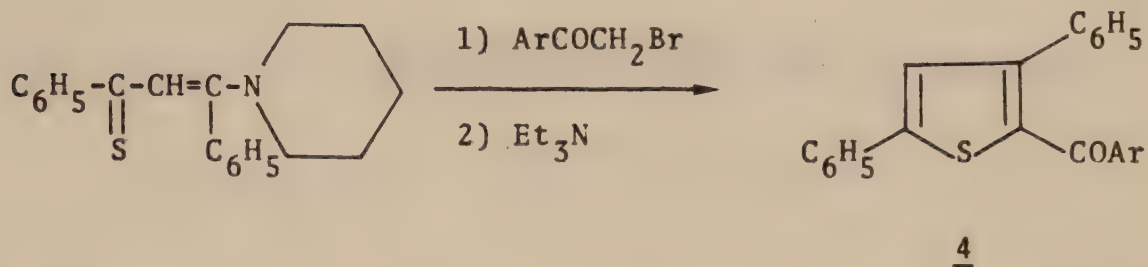
3

Composés	Ar	INTERPRETATIONS			
		CH ₃	H ₃	H ₄	Ar
<u>3a</u>	C ₆ H ₅	2,54 (s)	7,63 (d) J ₃₋₄ = 4 Hz	7,28 (d) J ₄₋₃ = 4 Hz	7,44 (m)
<u>3b</u>	p-BrC ₆ H ₄	2,53 (s)	7,61 (d) J ₃₋₄ = 4 Hz	7,27 (d) J ₄₋₃ = 4 Hz	7,49 (quasi s)
<u>3c</u>	p-ClC ₆ H ₄	2,55 (s)	7,63 (d) J ₃₋₄ = 4 Hz	7,26 (d) J ₄₋₃ = 4 Hz	7,35 et 7,57 (2d) ΣJ = 9,2 Hz

Spectres de RMN des acétyl-2 aryl-5 thiophènes : (solvant CDCl_3)

Composés	Ar	INTERPRETATIONS			
		CH_3	H_3	H_4	Ar
<u>3d</u>	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	2,51 (s)	7,60 (d) $J_{3-4} = 4 \text{ Hz}$	7,25 (d) $J_{4-3} = 4 \text{ Hz}$	7,19 et 7,52 (2d) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$
<u>3e</u>	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	2,51 (s)	7,53 (d) $J_{3-4} = 4 \text{ Hz}$	7,16 (d) $J_{4-3} = 4 \text{ Hz}$	6,90 et 7,56 (2d) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$

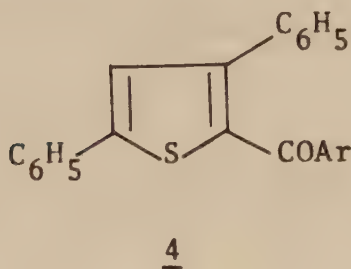
Nous avons également opposé les bromométhylcétone à la diphényl-1,3 pipéridino-3 propène-2 thione-1 (7). Nous sommes alors conduit aux acyl-2 diphényl-3,5 thiophènes 4 :



Le tableau V rassemble les produits préparés.

TABLEAU V

Acyl-2 diphényl-3,5 thiophènes



Composés	Ar	F°C (réf)	Rdt %
<u>4a</u>	C ₆ H ₅	97-98 (26)	66
<u>4b</u>	p-BrC ₆ H ₄	180-182	70

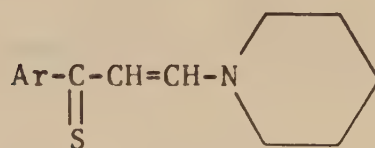
La solubilité de ces composés dans les solvants courants est trop faible pour que les spectres de RMN aient pu être enregistrés.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Aryl-1 amino-3 propène-2 thiones-1 1

Nous avons utilisé essentiellement les aryl-1 pipéridino-3 propène-2 thiones-1. Ces composés ont été préparés selon une méthode décrite précédemment (2), par action de la pipéridine sur les perchlorates d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium .Les points de fusion de ces composés sont rassemblés au tableau VI.

TABLEAU VI



1

Ar	F°C
C ₆ H ₅	128
p-BrC ₆ H ₄	170-172
p-ClC ₆ H ₄	167
p-CH ₃ C ₆ H ₄	169
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	175

Nous avons également préparé par la même méthode la pipéridino-3 thiényl-2':1 propène-2 thione-1 (F° : 140°C. Rdt % : 60) qui avait été obtenue par CLESSE en sulfurant l'aminopropénone correspondante par l'hydrogène sulfuré.

II - Bromure de phénacyle, bromure de p-bromophénacyle et bromacétone

Ces composés sont préparés selon les indications de la littérature (27,28,29).

III - Aryl-2 benzoyl-5 thiophènes et aryl-2 p-bromobenzoyl-5 thiophènes 2

A 0,01 mole d'aminopropénethione en solution dans 50 cm³ d'acétone, on ajoute la même quantité de bromométhylcétone. La solution se décolore rapidement. Après 15 mn d'agitation à la température ordinaire, on ajoute un excès de triéthylamine. Le précipité de bromhydrate d'amine est essoré et le filtrat évaporé. L'aroylthiophène obtenu est cristallisé plusieurs fois dans un mélange benzène-éthanol.

Cristaux jaune clair.

Les composés obtenus sont rassemblés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Aroyl-2 aryl-5 thiophènes



2

Composés	Ar	Ar'	F°C	Rdt %	Analyse
<u>2a</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	129-130	56	C ₁₇ H ₁₂ OS : Calc. % : C 77,24 Tr. : 77,27 H 4,58 4,64
<u>2b</u>	C ₆ H ₅	p-BrC ₆ H ₄	184-186	57	C ₁₇ H ₁₁ BrOS : Calc. % : C 59,48 Tr. : 59,62 H 3,23 3,34 Br 23,28 23,13
<u>2c</u>	p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	153-155	63	C ₁₇ H ₁₁ ClOS : Calc. % : C 68,34 Tr. : 68,45 H 3,68 3,83 S 10,72 10,81
<u>2d</u>	p-ClC ₆ H ₄	p-BrC ₆ H ₄	171-172	67	C ₁₇ H ₁₀ BrClOS : Calc. % : C 54,04 Tr. : 54,32 H 2,64 2,93 S 8,47 8,46
<u>2e</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-BrC ₆ H ₄	189-191	45	C ₁₈ H ₁₃ BrOS : Calc. % : C 60,51 Tr. : 60,74 H 3,67 3,86 S 8,97 8,80
<u>2f</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	159-160	55	C ₁₈ H ₁₄ O ₂ S : Calc. % : C 73,44 Tr. : 73,33 H 4,79 4,59 S 10,89 10,71
<u>2g</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-BrC ₆ H ₄	191-192	65	C ₁₈ H ₁₃ BrO ₂ S : Calc. % : C 57,92 Tr. : 58,06 H 3,51 3,45 S 8,59 8,44
<u>2h</u>	C ₄ H ₃ S*	C ₆ H ₅	75	58	C ₁₅ H ₁₀ OS ₂ : Calc. % : C 66,66 Tr. : 66,16 H 3,70 3,67 S 23,70 23,74
<u>2i</u>	C ₄ H ₃ S*	p-BrC ₆ H ₄	139-142	40	C ₁₅ H ₉ BrOS ₂ : Calc. % : C 51,58 Tr. : 51,59 H 2,60 2,80 S 18,36 18,56

* C₄H₃S = thiényl-2'

IV - Acétyl-2 aryl-5 thiophènes 3

La réaction est plus lente que dans le cas précédent. Les essais effectués dans l'acétone ont échoué. Le solvant adopté ici est le benzène.

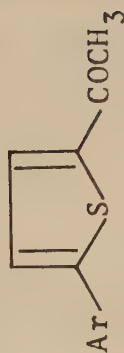
A 0,01 mole d'aminopropènethione en solution dans 80 cm³ de benzène sec, on ajoute goutte-à-goutte la quantité équivalente de bromacétone fraîchement distillée. Après environ 1 heure d'agitation, on ajoute un excès de triéthylamine. Le bromhydrate précipite. L'agitation est maintenue 2 heures supplémentaires, le bromhydrate est essoré, la solution est concentrée, le résidu est repris par du benzène et chromatographié sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau. Après élution par du benzène, on recueille l'acétyl-2 aryl-5 thiophène 3 qui est cristallisé plusieurs fois dans un mélange benzène-éther de pétrole.

Cristaux blancs.

Les produits obtenus sont rassemblés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Acétyl-2 aryl-5 thiophènes

3

Composés	Ar	F°C	Rdt %	Analyse				
<u>3a</u>	C ₆ H ₅	113-115	63	C ₁₂ H ₁₀ OS	: Calc. %	: C	71,25	S 15,85
					Tr.	:	71,02	15,80
<u>3b</u>	p-BrC ₆ H ₄	144-146	71	C ₁₂ H ₉ BrOS	: Calc. %	: C	51,26	S 11,40
					Tr.	:	51,36	11,18
<u>3c</u>	p-ClC ₆ H ₄	115-117	55	C ₁₂ H ₉ ClOS	: Calc. %	: C	60,88	S 13,55
					Tr.	:	60,83	13,30
<u>3d</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	116-118	56	C ₁₃ H ₁₂ OS	: Calc. %	: C	72,19	S 14,82
					Tr.	:	72,42	14,82
<u>3e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	150-152	40	C ₁₃ H ₁₂ O ₂ S	: Calc. %	: C	67,21	S 13,80
					Tr.	:	67,18	13,87

V - Acyl-2 diphényl-3,5 thiophènes 4

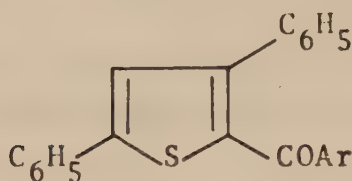
Ces composés sont obtenus à partir de la diphényl-1,3 pipéridino-3 propène-2 thione-1 par un mode opératoire analogue à celui décrit au paragraphe III.

Cristaux blancs.

Les composés obtenus sont rassemblés au tableau IX.

TABLEAU IX

Acyl-2 diphényl-3,5 thiophènes



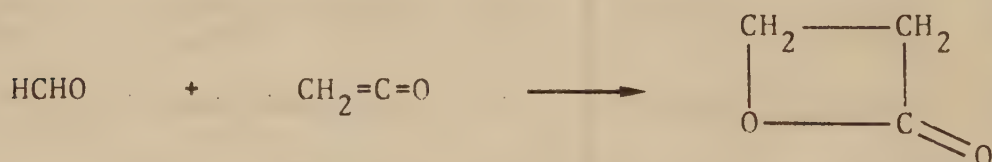
4

Composés	Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
<u>4a</u>	C ₆ H ₅	97-98	66	C ₂₃ H ₁₆ OS	Calc. % : C 81,17	H 4,71	S 9,42
					Tr. : 81,22	4,74	9,46
<u>4b</u>	p-BrC ₆ H ₄	180-182	70	C ₂₃ H ₁₅ BrOS	Calc. % : C 65,87	H 3,61	S 7,65
					Tr. : 66,09	3,78	7,40

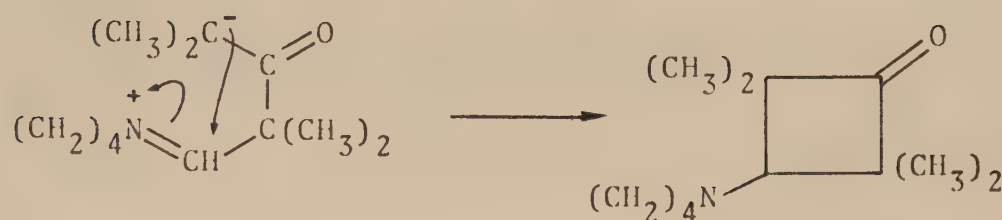
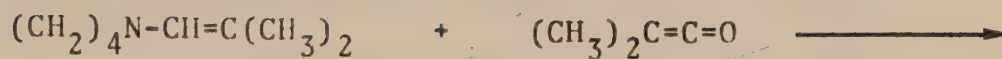
CHAPITRE II

2H-THIOPYRANNONES-2, 2H-THIOPYRANNETHIONES-2

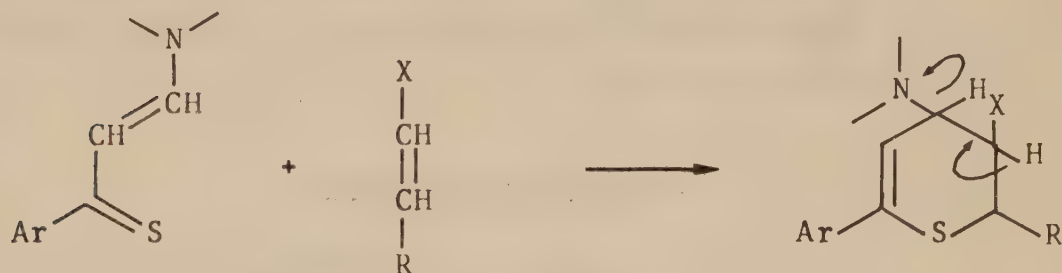
Une étude plus approfondie de la réactivité des vinylogues de thioamides peut être entreprise en opposant ces composés aux cétènes. La réaction est susceptible d'emprunter plusieurs voies. En effet, le cétène peut donner des réactions de cycloaddition 1-2 sur les dérivés carbonylés, en particulier les aldéhydes. Ainsi, on obtient la β -propiolactone par condensation du cétène sur le formol (30):



D'autre part, les cétènes peuvent réagir sur les énamines pour conduire à des cyclobutanones substituées en position 3 par un groupement aminé (31):



Au laboratoire, PRADERE (16) a montré que, vis-à-vis des réactifs couramment utilisés dans les réactions de DIELS et ALDER, les vinylogues de thioamides se comportent comme de bons diènes pour conduire à des 2H-thiopyranes :



Par action des cétones, il peut donc se faire une cycloaddition 1-4 avec création du cycle 2H-thiopyrannone-2, bien que leur condensation sur les diènes conduise le plus souvent à des dérivés d'addition 1-2 (32,33).

En résumé, il y a a priori trois possibilités de condensation sur les vinylogues de thioamides : 1-2, 3-4 ou 1-4.

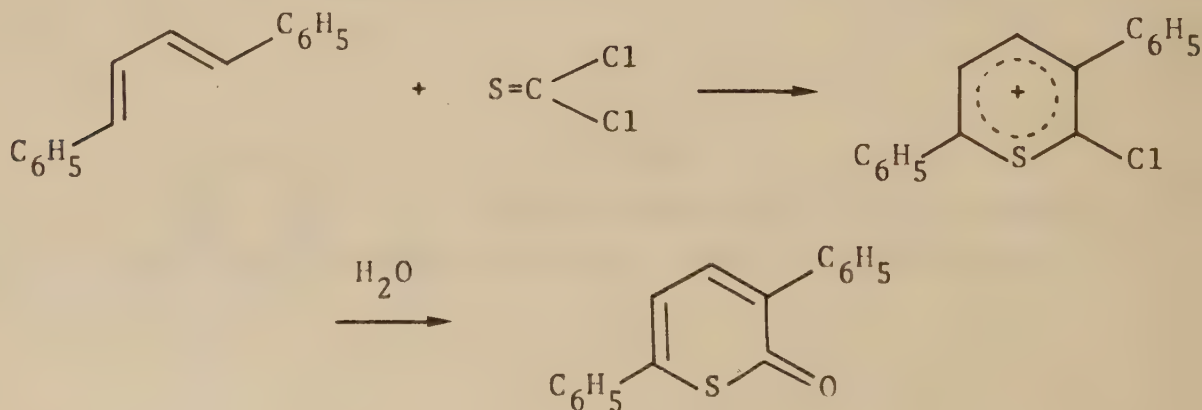
I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

La littérature renferme quelques références concernant la préparation de 2H-thiopyrannones-2 et de 2H-thiopyrannethiones-2.

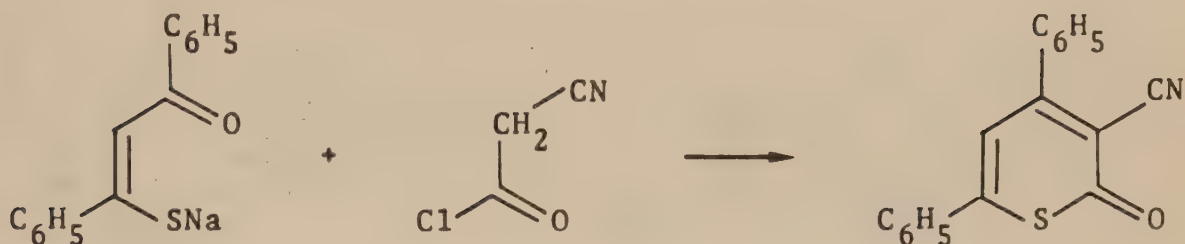
Sans parler des réactions d'interconversion thione $\rightleftharpoons$ one (34,35,36), ni des sulfurations permettant de créer une fonction thiocarbonyle sur un hétérocycle sulfuré déjà existant (34,37), nous pouvons mentionner ici les réactions de condensation créant simultanément le cycle thiopyrannique et la fonction carbonyle ou thiocarbonyle en position 2.

a) 2H-thiopyrannones-2

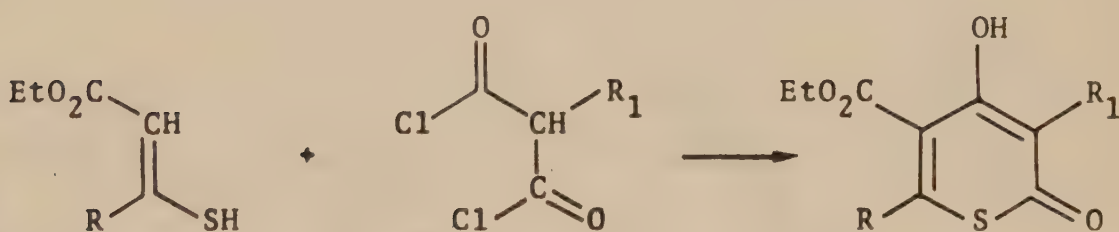
- Condensation du thiophosgène sur un diaryl-1,4 butadiène (38) :



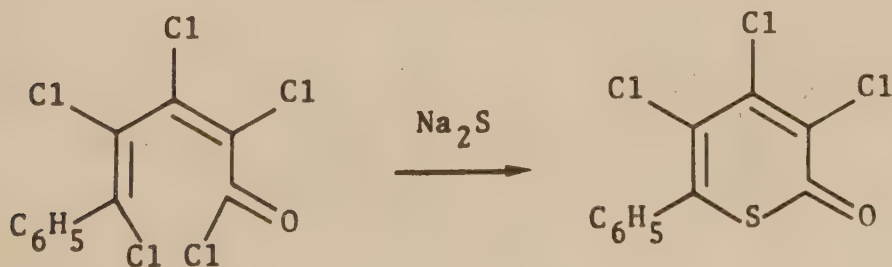
- Condensation du chlorure de l'acide cyanacétique sur un ènethiolate β -carbonylé (39) :



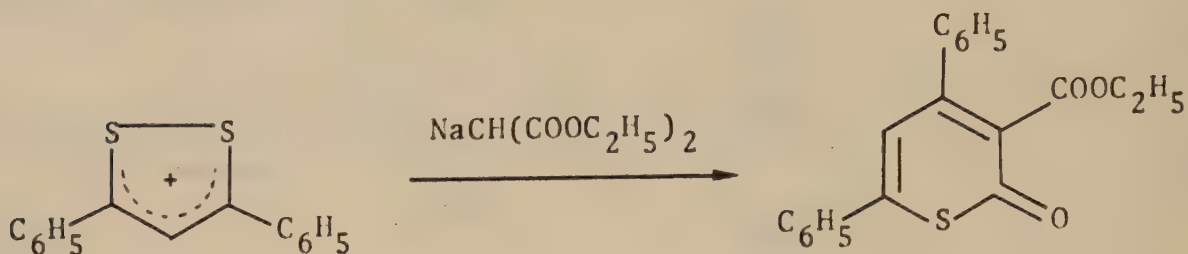
- Condensation d'un dichlorure de β -diacide sur un ester β -thiocarbonylé (40) :



- Action du sulfure de sodium sur le chlorure de l'acide tétrachloro-2,3,4,5 phényl-5 pentadiène-2,4 oïque (41) :

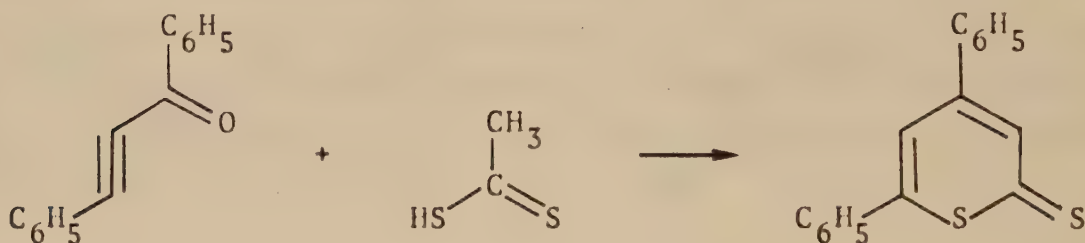


- Action du malonate d'éthyle sodé sur un sel de dithiole-1,2 ylium (7) :

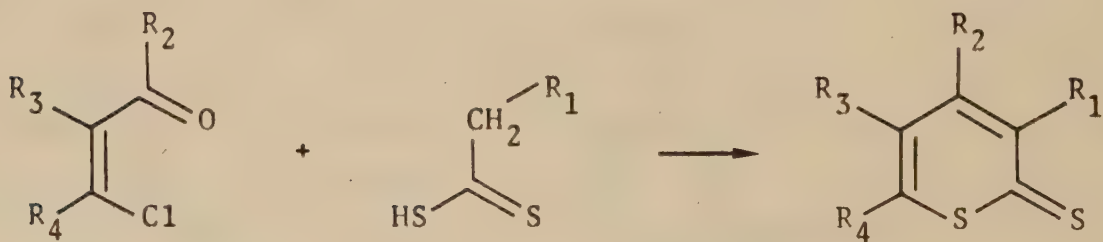


b) 2H-thiopyrannethiones-2

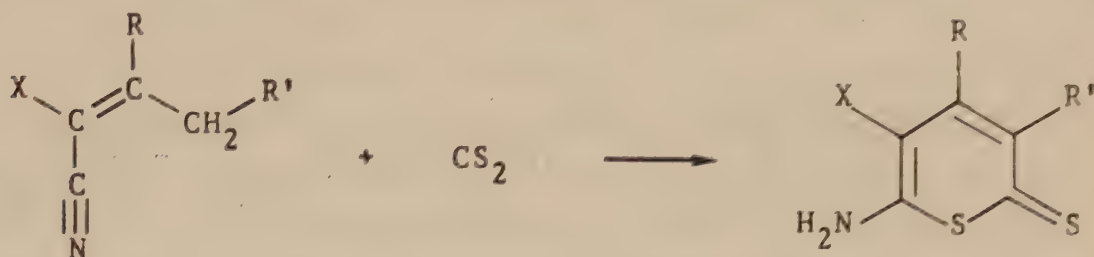
- Condensation de l'acide dithioacétique sur une cétone α -acétylénique (42) :



- Condensation des dithioacides sur les β -chlorovinyl-cétones (39) :

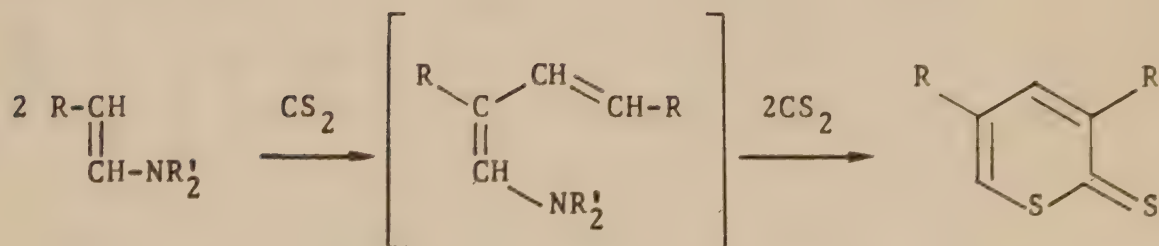
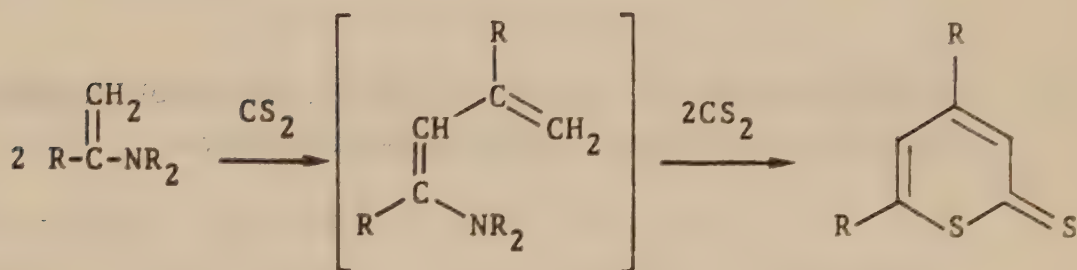


- Condensation du sulfure de carbone sur les alkyldène-malonitriles ou les esters d'acides alkyldène-cyanacétiques (35,36) :

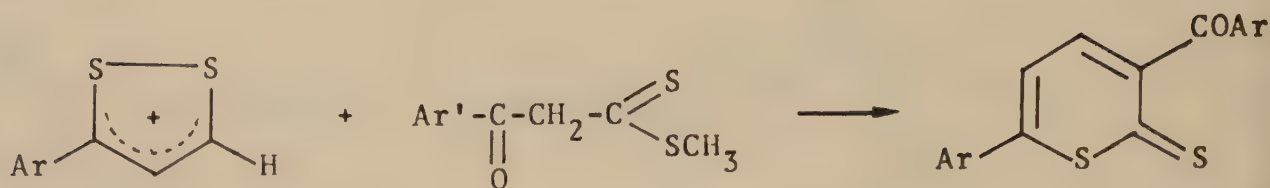


X = CN, COOEt

- Action du sulfure de carbone sur les énamines (43,44,45) :



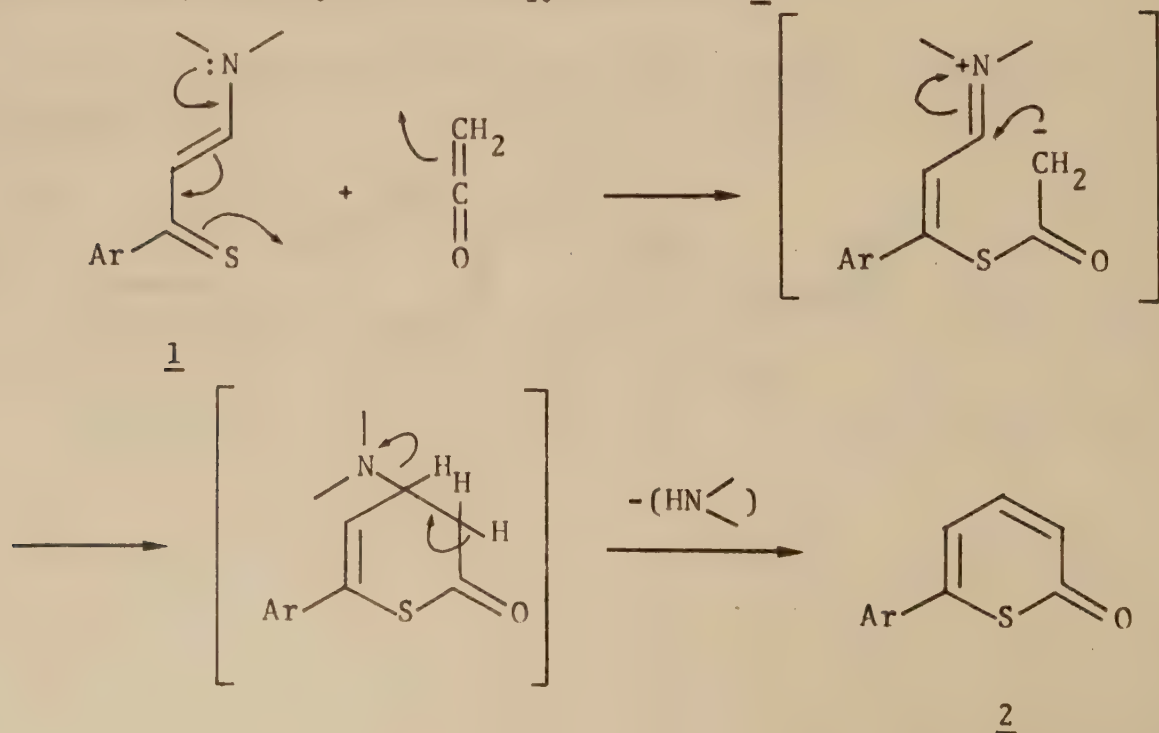
- Condensation de dithioesters β -cétoniques sur les sels de dithiole-1,2 ylium (46) :



Nous pouvons noter que la plupart des méthodes indiquées conduisent à des composés polysubstitués, ou à des composés comportant un groupement fonctionnel sur le cycle thiopyrannique.

II - ACTION DU CETENE SUR LES VINYLOGUES DE THIOAMIDES : ARYL-6 2H-THIO-PYRANNONES-2 ET ARYL-6 2H-THIOPYRANNETHIONES-2

En opposant le cétène aux aminopropènethiones, on observe toujours une cycloaddition 1-4 qui conduit, après élimination du reste aminé, aux aryl-6 2H-thiopyrannones-2 2 :



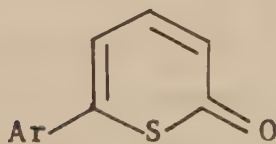
L'amino-4 aryl-6 dihydro-3,4 2H-thiopyrannone-2 intermédiaire n'a jamais été isolée, la réaction s'accompagne toujours du départ de l'amine.

Comme au chapitre I, bien que la nature de l'amine soit sans incidence sur la structure du produit obtenu, des essais comparatifs ont été effectués. La réaction n'est pas observée au départ d'une arylaminopropènethione. Les meilleurs résultats sont obtenus quand le groupement aminé est cyclique (morpholino ou pipéridino).

Les composés ainsi préparés sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Aryl-6 2H-thiopyrannones-2



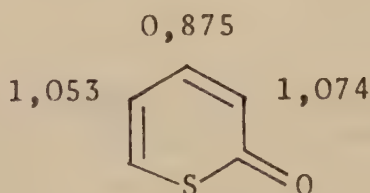
2

Composés	Ar	F°C	Rdt %
<u>2a</u>	C ₆ H ₅	90-91	29
<u>2b</u>	p-BrC ₆ H ₄	109-111	63
<u>2c</u>	p-ClC ₆ H ₄	105-106	78
<u>2d</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	81-83	62
<u>2e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	119-120	45
<u>2f</u>	C ₄ H ₃ S *	60-61	59

* C₄H₃S = thiényl-2'.

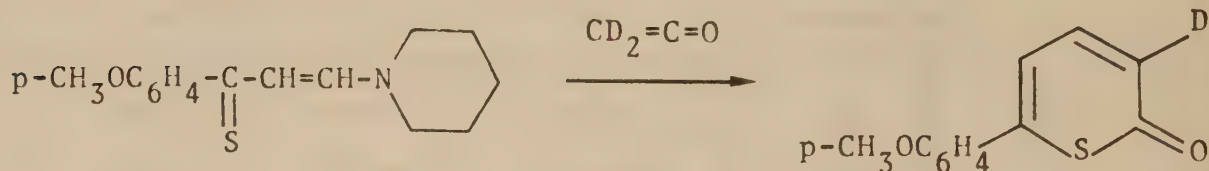
Le tableau II rassemble les données des spectres de RMN de ces composés. Les trois protons H_3 , H_4 et H_5 forment un système AMX facilement analysable au premier ordre. Il se posait cependant le problème de l'attribution des signaux des protons en positions 3 et 5.

En se référant aux densités de charges pour la molécule sans substituant (47), on pouvait attribuer le déplacement chimique le plus faible au proton lié à l'atome de carbone le plus chargé.



Dans le sens des δ croissants, les trois protons apparaîtraient donc dans l'ordre H_3 , H_5 , H_4 .

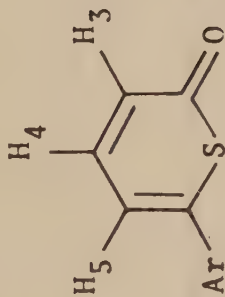
Nous avons confirmé cette hypothèse, en réalisant la synthèse de la p-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannone-2 deutériée en position 3, par réaction entre l'aminopropènethione correspondante, et le cétène deutérié (48) :



Le taux de deutériation est supérieur à 90 %. Nous comparons dans le tableau III les spectres de RMN du composé non deutérié et du composé deutérié.

TABEAU II

Spectres de RMN des aryl-6 2H-thiopyrannones-2 : (Solvant CDCl₃)



2

Composés	Ar	INTERPRETATIONS				
		H ₃	H ₄	H ₅	Ar	CH ₃
<u>2a</u>	C ₆ H ₅	6,41 (d) J ₃₋₄ = 10Hz	7,43 (2d) J ₄₋₃ = 10Hz J ₄₋₅ = 7,5Hz	6,98 (d) J ₅₋₄ = 7,5Hz	7,43 (m)	
<u>2b</u>	p-BrC ₆ H ₄	6,46 (2d) J ₃₋₄ = 10,25Hz J ₃₋₅ = 0,5 Hz	7,45 (2d) J ₄₋₃ = 10,25Hz J ₄₋₅ = 7,8 Hz	7,00 (2d) J ₅₋₄ = 7,8 Hz J ₅₋₃ = 0,5 Hz	7,37 et 7,58 (2d) ΣJ = 8,7 Hz	
<u>2c</u>	p-ClC ₆ H ₄	6,43 (d) J ₃₋₄ = 10,1 Hz	7,44 (2d) J ₄₋₃ = 10,1 Hz J ₄₋₅ = 7,4 Hz	6,96 (d) J ₅₋₄ = 7,4 Hz	7,44 (m)	

.../...

TABLEAU II (suite)

Spectres de RMN des aryl-6 2H-thiopyrannones-2 : (solvant CDCl_3)

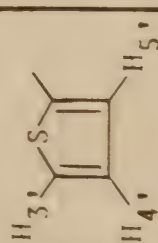
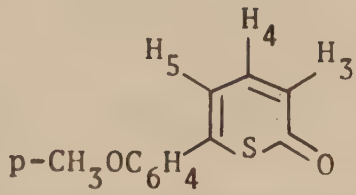
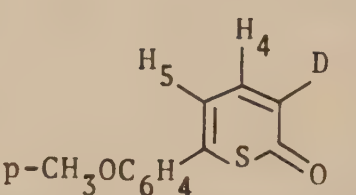
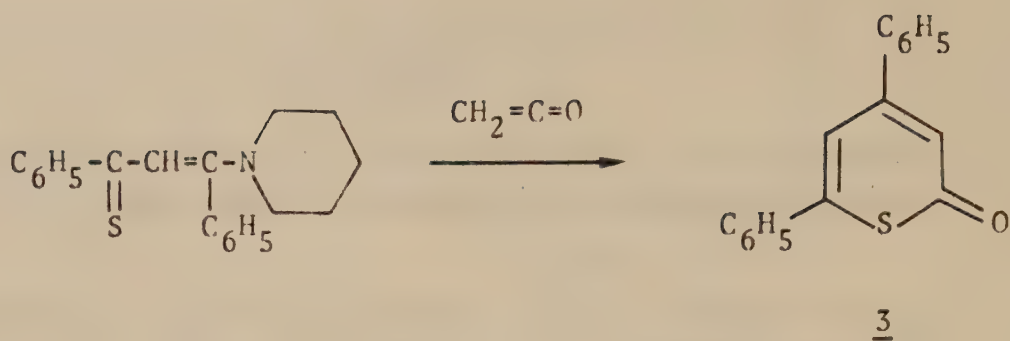
INTERPRETATIONS						
Composés	Ar	H ₃	H ₄	H ₅	Ar	CH ₃
<u>2d</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	6,41 (d) J ₃₋₄ = 10,2Hz	7,41 (2d) J ₄₋₃ = 10,2Hz J ₄₋₅ = 7,8Hz	7,00 (d) J ₅₋₄ = 7,8Hz	7,21 et 7,41 (2d) Σ J = 8,4Hz	2,37 (s)
<u>2e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	6,37 (d) J ₃₋₄ = 10,1Hz	7,39 (2d) J ₄₋₃ = 10,1Hz J ₄₋₅ = 7,5Hz	6,90 (d) J ₅₋₄ = 7,5Hz	6,90 et 7,46 (2d) Σ J = 9 Hz	3,81 (s)
<u>2f</u>		6,37 (d) J ₃₋₄ = 10,1Hz	7,38 (2d) J ₄₋₃ = 10,1Hz J ₄₋₅ = 7,6Hz	6,99 (d) J ₅₋₄ = 7,6Hz	7,29 (m) : H _{3'} 7,06 (2d) : H _{4'} 7,41 (2d) : H _{5'} J _{4'-5'} = 4,20Hz J _{3'-5'} = 1,00Hz	

TABLEAU III

Comparaison des spectres de RMN de la p-méthoxyphényl-6 2H-thiopyran-
none-2 non deutériée et deutériée (solvant CDCl_3)

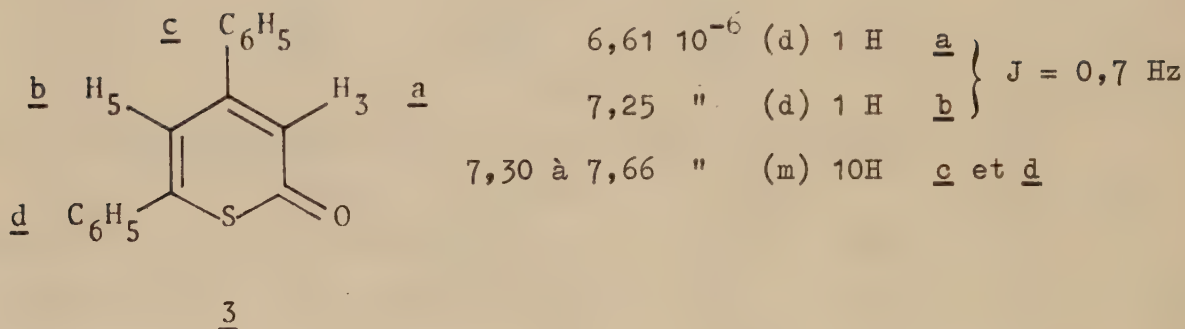
Composés Interprétations		
	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$
H_3	6,37 (d) $J_{3-4} = 10,1 \text{ Hz}$	
H_4	7,39 (2d) $J_{4-3} = 10,1 \text{ Hz}$ $J_{4-5} = 7,5 \text{ Hz}$	7,40 (d) $J_{4-5} = 7,8 \text{ Hz}$ $J_{4-D} = \text{non mesu-}$ rable
H_5	6,90 (d) $J_{5-4} = 7,5 \text{ Hz}$	6,91 (d) $J_{5-4} = 7,8 \text{ Hz}$
C_6H_4	6,90 et 7,46 (2d) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	6,91 et 7,47 (2d) $\Sigma J = 9,2 \text{ Hz}$
CH_3	3,81 (s)	3,82 (s)

La condensation du cétène a également été réalisée sur la diphényl-1,3 pipéridino-3 propène-2 thione-1 (7), ce qui nous conduit à la diphényl-4,6 2H-thiopyrannone-2 3.

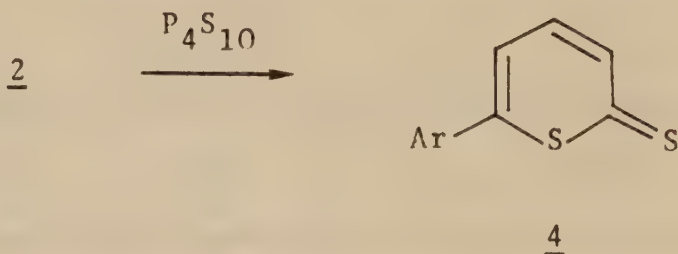


F° : 99-101°C (49). Rdt : 36 %.

Spectre de RMN (solvant CDCl_3)



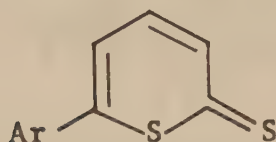
Tous les composés précédemment obtenus sont aisément sulfurés par le pentasulfure de phosphore pour conduire aux aryl-6-2H-thiopyrannethiones-2 4 :



Les composés ainsi obtenus figurent au tableau IV, le tableau V rassemble les spectres de RMN. Dans ce cas, les trois protons H_3 , H_4 et H_5 forment un système ABC difficilement analysable.

TABLEAU IV

Aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2



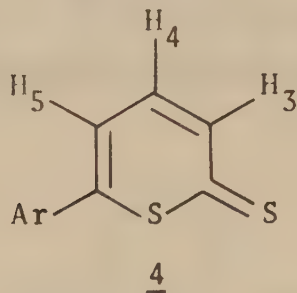
4

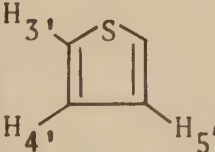
Composés	Ar	F°C	Rdt %
<u>4a</u>	C ₆ H ₅	66-68	50
<u>4b</u>	p-BrC ₆ H ₄	108-110	60
<u>4c</u>	p-ClC ₆ H ₄	110-111	47
<u>4d</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	79-81	62
<u>4e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	67-68	68
<u>4f</u>	C ₄ H ₃ S*	109-111	77

* C₄H₃S = thiényle-2'.

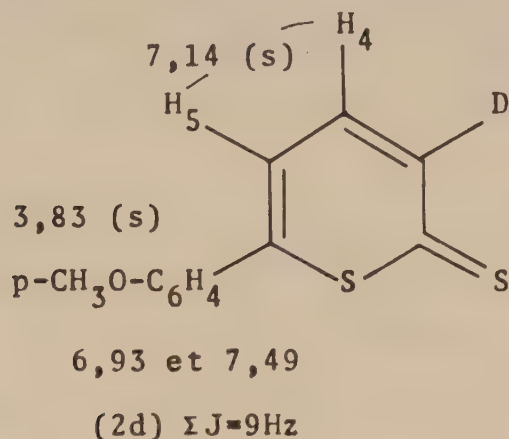
TABLEAU V

Spectres de RMN des aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2 : (solvant CDCl_3)

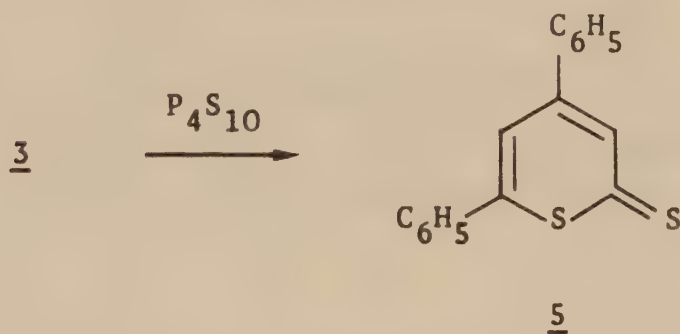


Composés	Ar	INTERPRETATIONS		
		$\text{H}_3\text{-H}_4\text{-H}_5$	Ar	CH_3
<u>4a</u>	C_6H_5	Système ABC centré à 7,30	7,5 (quasi s)	
<u>4b</u>	$\text{p-BrC}_6\text{H}_4$	Système ABC centré à 7,30	7,5 (quasi s)	
<u>4c</u>	$\text{p-ClC}_6\text{H}_4$	Système ABC centré à 7,22	7,47 (m)	
<u>4d</u>	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	Système ABC centré à 7,20	7,14 et 7,38 (2d) $\Sigma J = 8,6 \text{ Hz}$	2,37 (s)
<u>4e</u>	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	Système ABC centré à 7,30	6,97 et 7,53 (2d) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	3,85 (s)
<u>4f</u>		Système ABC centré à 7,30	7,37 (m) : H_3' 7,10 (2d) : H_4' 7,47 (2d) : H_5' $J_{4'-5'} = 4,90 \text{ Hz}$ $J_{3'-5'} = 1,02 \text{ Hz}$	

La p-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannethione-2 deutériée en position 3 présente un spectre de RMN plus simple. Les protons H₄ et H₅ apparaissent sous la forme d'un singulet :

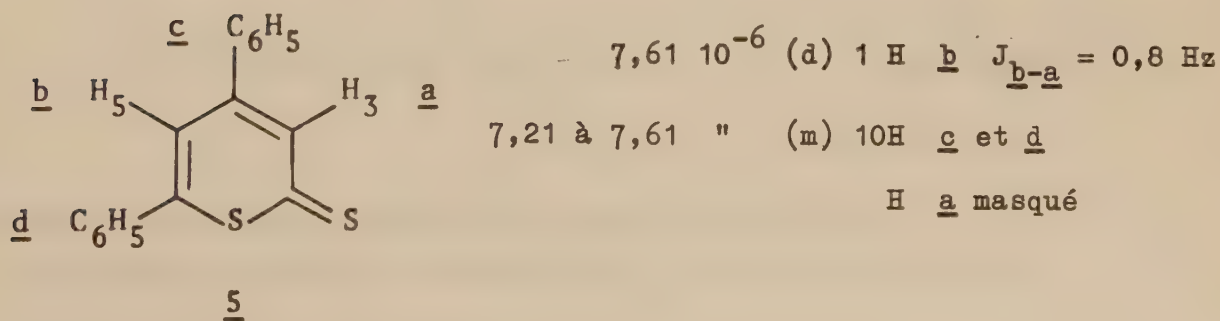


De la même façon, par sulfuration de 3, nous avons préparé la diphényl-4,6 2H-thiopyrannethione-2 5 :



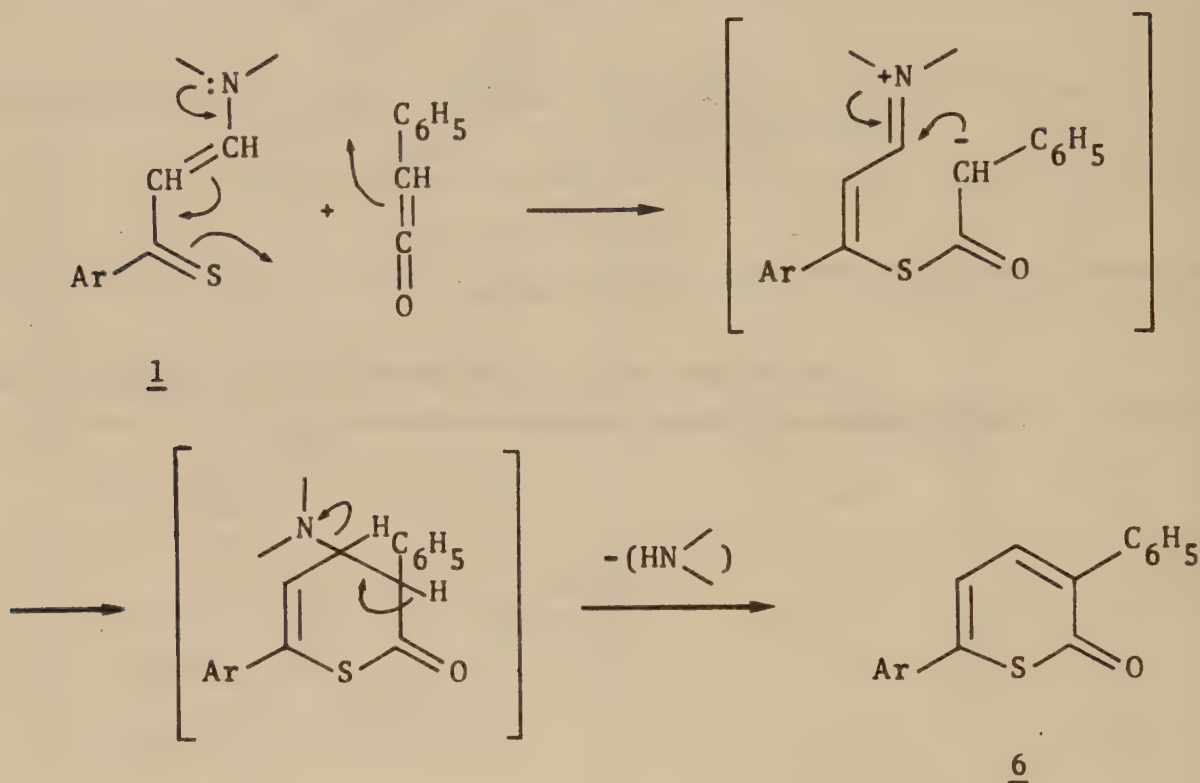
F° : 123-124°C (42). Rdt : 70 %.

Spectre de RMN (solvant CDCl₃)



III - ACTION DU PHENYLCE'TENE SUR LES VINYLOGUES DE THIOAMIDES : DIARYL-3,6
2H-THIOPYRANNONES-2 ET DIARYL-3,6 2H-THIOPYRANNETHIONES-2

Le mécanisme de la réaction de condensation du phénylcétène sur les vinylogues de thioamides peut s'écrire comme précédemment. Nous sommes conduit ici aux aryl-6 phényl-3 2H-thiopyrannones-2 6 :



Remarque : Le phénylcétène est produit in situ, par enlèvement d'acide chlorhydrique au chlorure de phénylacétyle, par la triéthylamine :

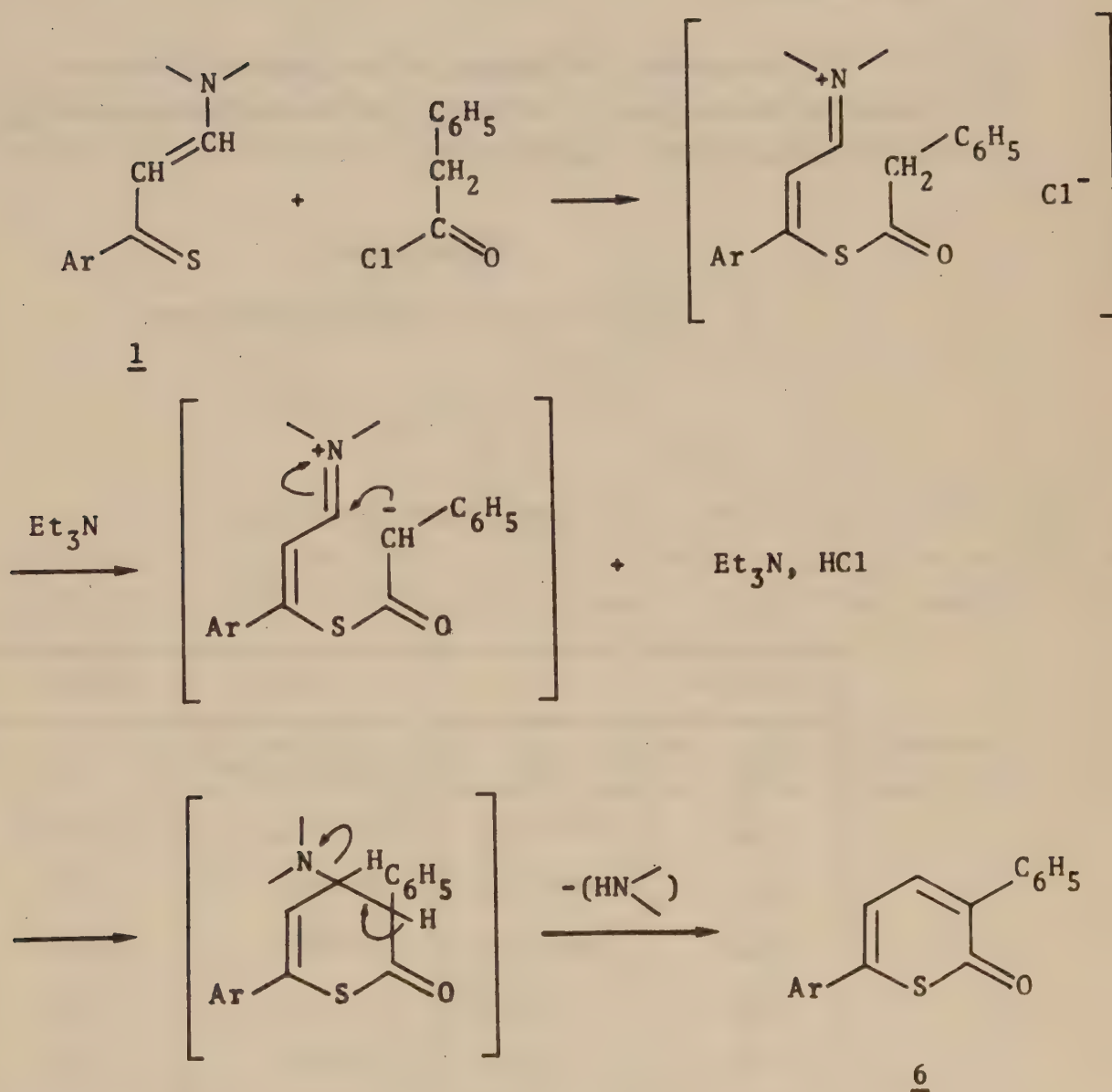


Le chlorure d'acide est ajouté au mélange du vinylogue de thioamide et de la triéthylamine en solution benzénique.

Si l'on ajoute le chlorure d'acide au vinylogue de thioamide seul, on observe également une réaction de condensation, et un

composé insoluble précipite. Si l'on ajoute ensuite la triéthylamine, le précipité disparaît et l'on est conduit comme précédemment à la diaryl-3,6 2H-thiopyrannone-2 6.

La réaction peut alors s'écrire de la façon suivante :



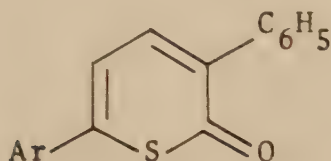
Le chlorure intermédiaire n'a pas pu être isolé. Après l'addition du chlorure d'acide, il semblerait que l'on ait déjà une certaine proportion du composé cyclisé et éliminé 6.

La manière de procéder n'influe pas sur les rendements de la réaction.

Le tableau VI rassemble les composés préparés. Il y a concordance de fusion pour la diphenyl-3,6 2H-thiopyrannone-2 6a et celle décrite par LABAN et MAYER (38).

TABLEAU VI

Aryl-6 phényl-3 2H-thiopyrannones-2



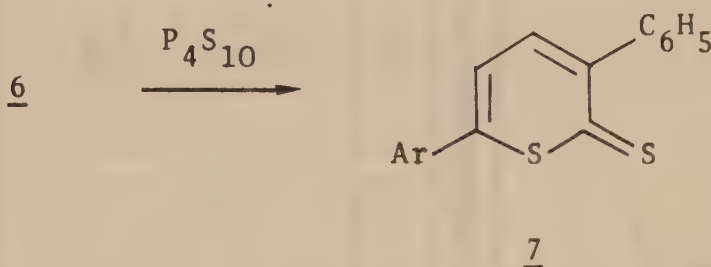
6

Composés	Ar	F°C (Réf.)	Rdt %
<u>6a</u>	C ₆ H ₅	182-184 (38)	53
<u>6b</u>	p-BrC ₆ H ₄	191-194	34
<u>6c</u>	p-ClC ₆ H ₄	188-190	38
<u>6d</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	186-187	21
<u>6e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	189-191	23
<u>6f</u>	C ₄ H ₃ S*	156-157	53

* C₄H₃S : thiényl-2'.

Les spectres de RMN sont donnés au tableau VII. Les protons H_4 et H_5 forment un système facilement analysable au premier ordre. Les attributions pour les composés 6 ont été faites en comparant leurs spectres avec ceux des composés 2 monosubstitués en position 6. Le groupement phényle est pratiquement sans action sur les déplacements chimiques des protons H_4 et H_5 .

Comme pour les 2H-thiopyrannones-2 monosubstituées 2, les diaryl-3,6 2H-thiopyrannones-2 sont facilement sulfurées par le pentasulfure de phosphore en diaryl-3,6 2H-thiopyrannethiones-2 7:

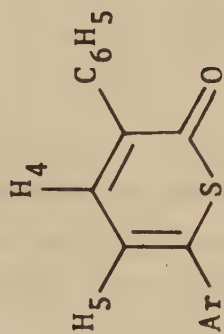


Les composés ainsi préparés sont rassemblés au tableau VIII, la fusion de la diphényl-3,6 2H-thiopyrannethione-2 7a a été enregistrée à 134-135°C, LABAN et MAYER (38) indiquent 122-123°C sans donner d'analyse.

Le tableau IX présente les spectres de RMN des composés 7. Les deux protons H_4 et H_5 forment un système AB qui apparaît sous la forme d'un quasi singulet.

TABEAU VII

Spectres de RMN des aryl-6 phényl-3 2H-thiopyrannones-2 : (solvant CDCl_3)



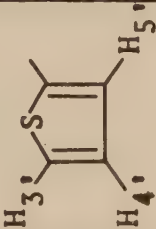
6

Composés	Ar	INTERPRETATIONS				
		H ₄	H ₅	C ₆ H ₅	Ar	CH ₃
<u>6b</u>	p-BrC ₆ H ₄	7,63 (d) J ₄₋₅ = 8 Hz	7,09 (d) J ₅₋₄ = 8 Hz	7,53 (m)	7,48 (m)	
<u>6c</u>	p-ClC ₆ H ₄	7,49 (d) J ₄₋₅ = 7,9Hz	7,05 (d) J ₅₋₄ = 7,9Hz	7,48 (m)	7,48 (m)	
<u>6d</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	7,53 (d) J ₄₋₅ = 8 Hz	7,06 (d) J ₅₋₄ = 8 Hz	7,46 (m)	7,22 et 7,49 (2d) ΣJ = 8,6 Hz	2,38 (s)

.../...

TABIEAU VII(suite)

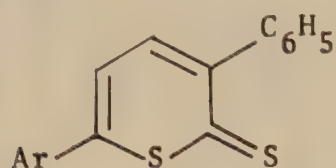
Spectres de RMN des aryl-6 phényl-3 2H-thiopyrannones-2 : (solvant CDCl₃)

Composés	Ar	INTERPRETATIONS				
		H ₄	H ₅	C ₆ H ₅	Ar	CH ₃
<u>6e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	7,49 (d) J ₄₋₅ = 8 Hz	7,04 (d) J ₅₋₄ = 8 Hz	7,48 (quasi s)	6,96 et 7,56 (2d) ΣJ = 9 Hz	3,86 (s)
<u>6f</u>		7,49 (d) J ₄₋₅ = 8 Hz	7,05 (d) J ₅₋₄ = 8 Hz	7,42 (m)	* 7,08 H ₄ ' (2d) J _{4'-5'} = 4,8Hz J _{4'-3'} = 3,95Hz	

* Des incertitudes subsistent sur la localisation des signaux des protons en positions 3' et 5'.

TABLEAU VIII

Aryl-6 phényl-3 2H-thiopyrannethiones-2



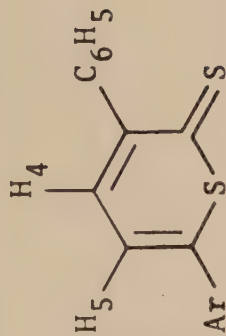
7

Composés	Ar	F°C (Réf)	Rdt %
<u>7a</u>	C ₆ H ₅	134-135(38)	33
<u>7b</u>	p-BrC ₆ H ₄	158-160	68
<u>7c</u>	p-ClC ₆ H ₄	150-152	47
<u>7d</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	143-144	47
<u>7e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	156-157	58
<u>7f</u>	C ₄ H ₃ S*	129-130	57

*C₄H₃S : thiényle-2'.

TABLEAU IX

Spectres de RMN des aryl-6 phényl-3 2H-thiopyrannethiones-2 : (solvant CDCl_3)



7

Composés	Ar	INTERPRETATIONS			
		$\text{H}_4\text{-H}_5$	C_6H_5	Ar	CH_3
<u>7a</u>	C_6H_5	7,25 (quasi s)	7,37 (m)	7,48 (m)	
<u>7a</u>	C_6H_5 (solvant C_6D_6)	6,54 et 6,68 (2d) $J_{4-5} = 8 \text{ Hz}$	7,32 (m)	7,32 (m)	
<u>7b</u>	p-Br C_6H_4	7,25 (quasi s)	7,42 (m)	7,45 et 7,65 (2d) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	

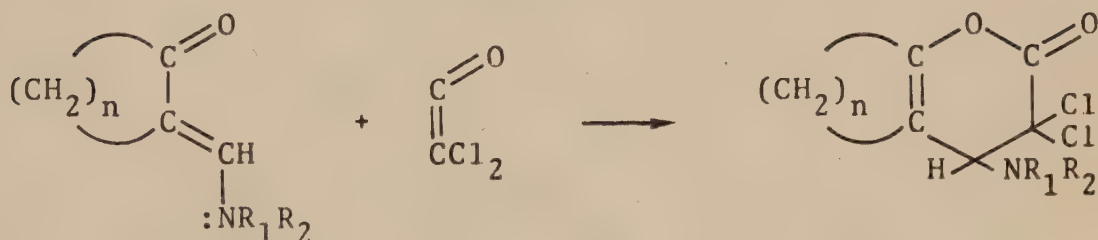
TABLEAU IX (suite)

Spectres de RMN des aryl-6 phényl-3 2H-thiopyrannethiones-2 : (solvant CDCl_3)

Composés	Ar	INTERPRETATIONS			
		$\text{H}_4\text{-H}_5$	C_6H_5	Ar	CH_3
<u>Ic</u>	$\text{p-ClC}_6\text{H}_4$	7,26 (quasi s)	7,37 (m)	7,37 (m)	
<u>Id</u>	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	7,25 (quasi s)	7,38 (m)	7,25 et 7,45 (2d) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	2,38 (s)
<u>Ie</u>	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	7,24 (quasi s)	7,38 (m)	6,94 et 7,52 (2d) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	3,80 (s)

IV - ACTION DU DICHLOROCÉTÈNE SUR LES VINYLOGUES DE THIOAMIDES : AMINO-4 ARYL-6 CHLORO-3 2H-THIOPYRANNONES-2

Il est connu que le dichlorocétène donne des réactions d'addition 1-4 avec les aminométhylène-2 cycloalkanones, pour conduire aux dichloro-3,3 amino-4 polyméthylène-5,6 dihydro-3,4 2H- pyrones N,N-disubstituées (50) :

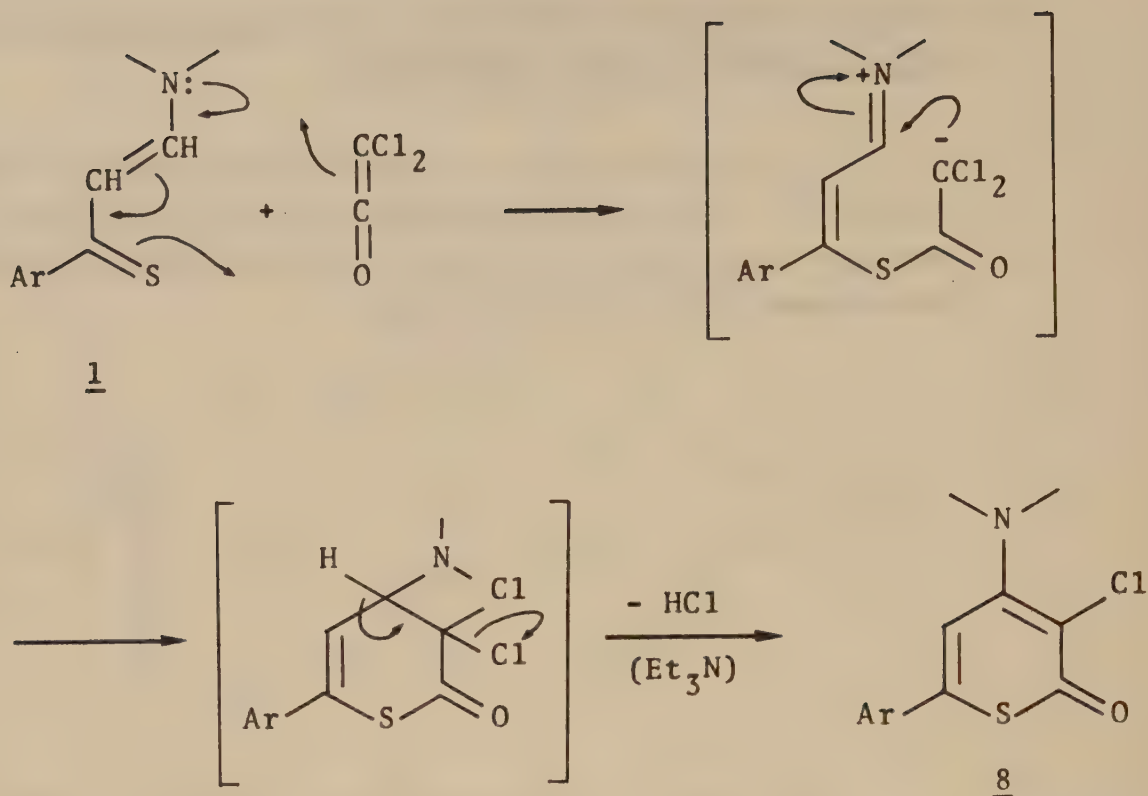


Il nous a paru intéressant d'étudier la réaction du dichlorocétène et des vinylogues de thioamides.

Le dichlorocétène est libéré in situ par action de la triéthylamine sur le chlorure de dichloracétyle :



La réaction avec les vinylogues de thioamides conduit toujours aux amino-4 aryl-6 chloro-3 2H-thiopyrannones-2 8. La triéthylamine présente dans le milieu réactionnel permet l'élimination d'une molécule de HCl :

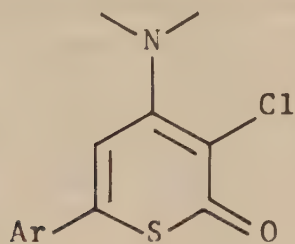


La nature du groupement aminé de l'aminopropènethione de départ intervenant dans la structure du produit obtenu, nous avons effectué différents essais : comme précédemment, seules les amines cycliques aliphatiques donnent des résultats satisfaisants.

Les composés ainsi préparés sont rassemblés dans le tableau X. Le tableau XI présente l'interprétation des spectres de RMN.

TABLEAU X

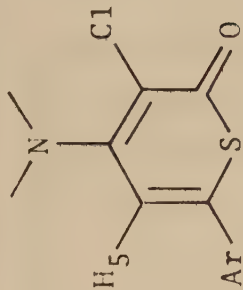
Amino-4 aryl-6 chloro-3 2H-thiopyrannones-2



8

Composés	Ar	-N<	F°C	Rdt %
<u>8a</u>	C ₆ H ₅	pipéridino	119-121	18
<u>8b</u>	p-BrC ₆ H ₄	pipéridino	176-178	24
<u>8c</u>	p-ClC ₆ H ₄	pipéridino	161-162	41
<u>8d</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	pipéridino	142-144	16
<u>8e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	morpholino	178-179	20

Spectres de RMN des amino-4 aryl-6 chloro-3 2H-thiopyrannones-2



8

Composés	Solvant	Ar		INTERPRETATIONS		
				H ₅		Ar
<u>8a</u>	DMSO (D)	C ₆ H ₅	Pipéridino	7,15 (s)	1,68 (s):6H en positions 3, 4 et 5 du cycle pipéridino 3,50 (s):4H en positions 2 et 6	7,57 (m)
<u>8b</u>	CDBr ₃	p-BrC ₆ H ₄	Pipéridino	6,86 (s)	1,77 (s):6H en positions 3, 4 et 5 du cycle pipéridino 3,40 (s):4H en positions 2 et 6	7,52 (quasi s)
<u>8c</u>	CDBr ₃	p-ClC ₆ H ₄	Pipéridino	6,87 (s)	1,74 (s):6H en positions 3, 4 et 5 du cycle pipéridino 3,41 (s):4H en positions 2 et 6	7,44 (quasi s)

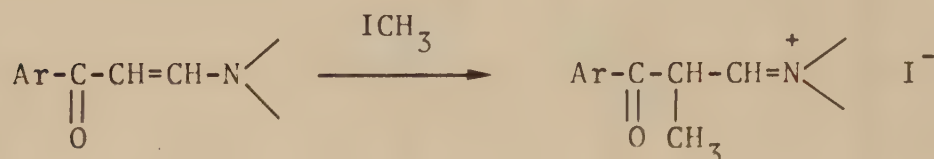
Spectres de RMN des amino-4 aryl-6 chloro-3 2H-thiopyrannones-2

Composés	Solvant	Ar		INTERPRETATIONS			
				H ₅		Ar	CH ₃
<u>8d</u>	CDCl ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	Pipéridino	6,87 (s)	1,71 (s): 6H en positions 3, 4 et 5 du cycle pipéridino 3,37 (s): 4H en positions 2 et 6	6,93 et 7,45 (2d) ΣJ = 9 Hz	3,83 (s)
<u>8e</u>	CDCl ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	Morpholino	6,81 (s)	3,40 (t): 4H en a de N 3,85 (t): 4H en a de O	6,95 et 7,47 (2d) ΣJ = 9 Hz	3,85 (s)

Malgré la recherche de conditions opératoires optima, les rendements de cette réaction restent faibles.

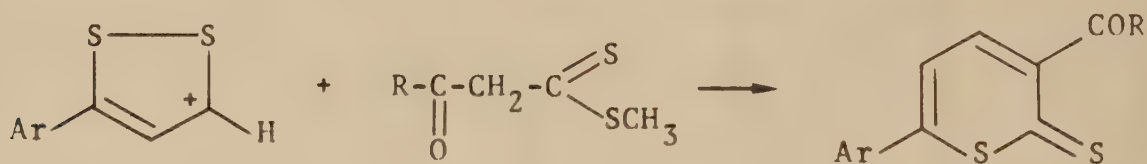
Les réactions relatées dans ce chapitre ont été également tentées sur les vinylogues d'amides $\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}^{\angle}$ et n'ont pas

abouti. Ces composés ne possèdent d'ailleurs pas un caractère dipolaire 1-4 aussi marqué que leurs homologues sulfurés. Ainsi, la méthylation des vinylogues d'amides se porte sur le carbone en α de la fonction carbonyle (51,52) :

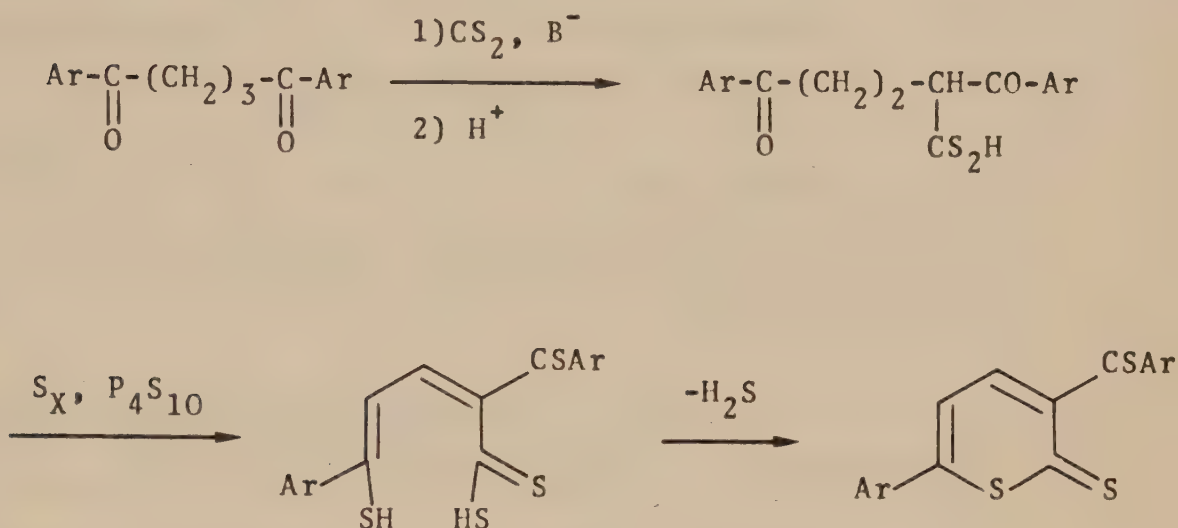


V - DETERMINATION DE LA CONFORMATION DES ACYL-3 ARYL-6 2H-THIOPYRANNE-THIONES-2 PAR LA MESURE DU MOMENT DIPOLAIRE

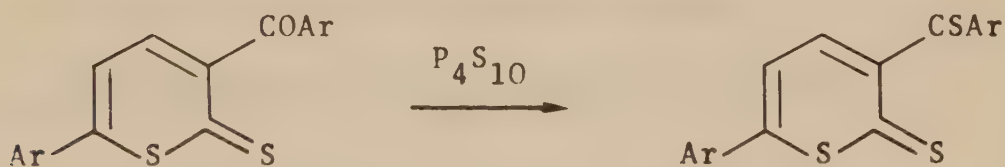
Les acyl-3 aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2 ont été préparées au laboratoire par CLESSE (53) en faisant réagir les dithioesters β -cétoniques avec les sels d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium :



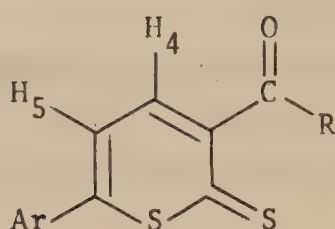
La structure de ces composés est bien établie. Plusieurs synthèses indépendantes ont été réalisées, citons en particulier celle partant d'une dicétone-1,5 d'après la séquence suivante (53) :



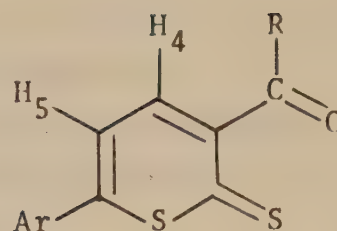
Le composé ainsi obtenu est identique à celui résultant de la sulfuration de l'acyl-3 α -dithiopyrone correspondante :



Cependant, ces composés posaient encore un problème de conformation. Le groupement acyle peut en effet, a priori, occuper toutes les positions entre les deux conformations limites A et B ci-après :



Conformation A



Conformation B

En RMN, des effets de solvants ont été effectués (53). La différence des déplacements chimiques $\Delta\delta$ des protons H_4 et H_5 permet simplement de conclure qu'aucune des conformations limites A ou B ne représente la réalité.

Il reste donc à déterminer l'angle entre le plan du cycle thiopyrannique et le plan contenant le motif R-CO.

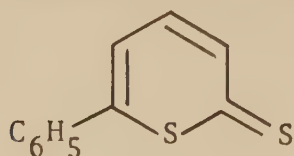
L'étude du moment dipolaire d'une molécule de 2H-thiopyran-nethione-2 non acylée et d'une molécule d'acétyl-3 2H-thiopyran-nethione-2 nous permet de lever cette indétermination.

Ce problème a été traité par deux méthodes complémentaires :

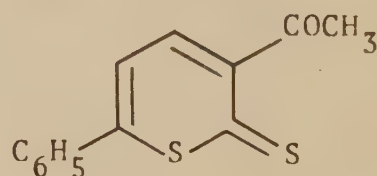
- mesure expérimentale du moment dipolaire,
- détermination théorique du moment dipolaire par la méthode de calcul CNDO.

a) Mesure expérimentale du moment dipolaire

Nous avons déterminé expérimentalement le moment dipolaire des molécules suivantes :



I



II

Les mesures ont été effectuées sur un dipolmètre type DMO1, par application de la méthode de HEDESTRAND (54). La mesure de la constante diélectrique des solutions benzéniques des composés, conduit au moment dipolaire par la relation :

$$\mu^2 = \frac{27 \text{ kt}}{4 \pi N} \frac{1}{\rho_1 (\epsilon_1 + 2)^2} (a_\epsilon - a_n) M$$

$$\text{où } \frac{27 \text{ kt}}{4 \pi N} = 1,443 \cdot 10^{-37} \text{ à } 20^\circ\text{C}$$

ρ_1 est la masse volumique du solvant

ϵ_1 la constante diélectrique du solvant

a_ϵ le coefficient angulaire de la droite $(\epsilon_{12} - \epsilon_1) = f(w_2)$

a_n le coefficient angulaire de la droite $(n_{12}^2 - n_1^2) = f(w_2)$

ϵ_{12} et n_{12} la constante diélectrique et l'indice de réfraction des solutions.

$$w_{12} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad \begin{array}{l} m_1 : \text{masse du solvant} \\ m_2 : \text{masse du soluté} \end{array}$$

Les mesures ont donné les résultats suivants :

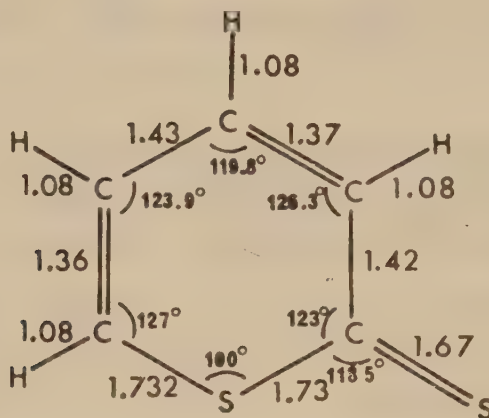
Composés	a_ϵ	μ
I	15,25	5,35
II	13,12	5,45

a_n est négligeable devant a_ϵ .

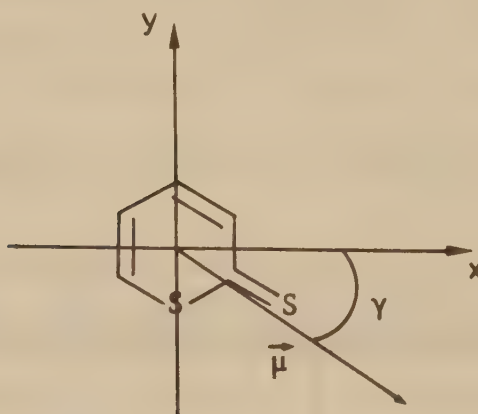
b) Détermination théorique du moment dipolaire par la méthode CNDO

Ce travail a été effectué au laboratoire en collaboration avec N'GUESSAN.

Les calculs ont été effectués sur la molécule de 2H-thiopyrannethione-2 sans substituant dont la géométrie a déjà été proposée (55) :



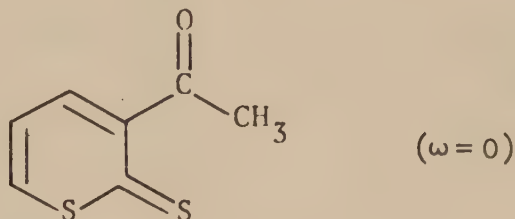
Les calculs ont donné les résultats suivants :



μ	Composante selon x	Composante selon y
3,185	2,5127	- 1,9572

On en déduit l'angle γ entre la direction de $\vec{\mu}$ et l'axe des x : $\gamma = 38^\circ$.

Les calculs ont également été effectués pour la molécule d'acétyl-3 2H-thiopyrannethione-2 :



en faisant varier l'angle ω entre le plan du cycle thiopyrannique et le plan de $\text{CH}_3\text{-CO}$.

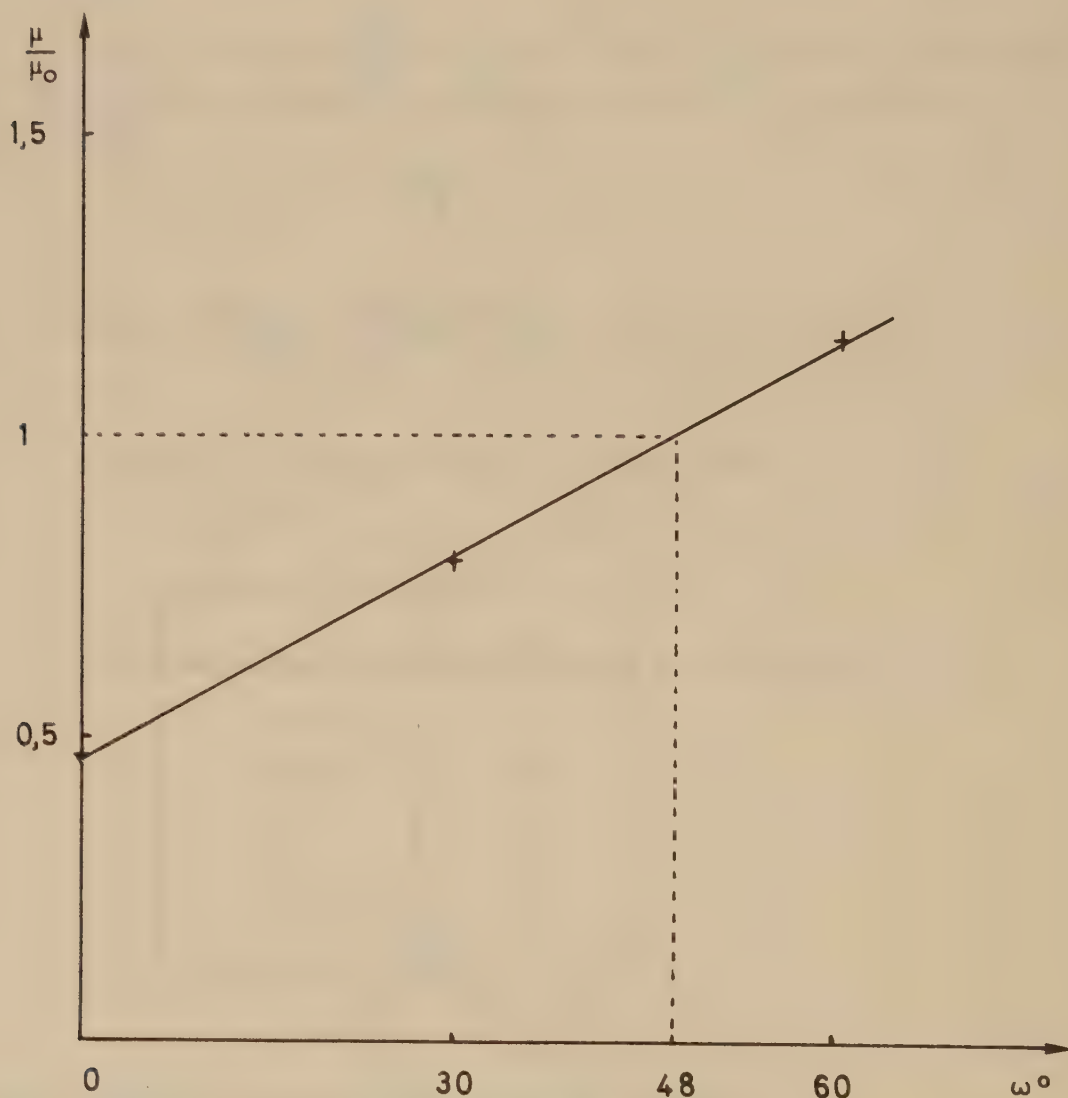
Les résultats sont rassemblés ci-après :

ω°	μ
0	1,357
30	2,5183
60	3,7331
90	4,5154
120	5,0057

c) Etude de la conformation des acétyl-3 2H-thiopyranne-thiones-2

Aux erreurs d'expérience près, les mesures de moments dipolaires exposées au paragraphe a) montrent que l'introduction du groupement acétyle ne modifie pas l'intensité du moment dipolaire de la molécule. On a en effet $\frac{\mu_{II}}{\mu_I} \approx 1$.

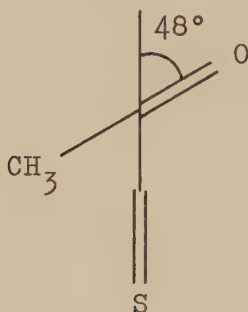
Si d'après les résultats du calcul CNDO, on trace la courbe $\frac{\mu}{\mu_0} = f(\omega)$ où $\mu_0 = 3,185$ D est le moment dipolaire de la molécule sans substituant et μ celui de la molécule acylée, on obtient le graphe suivant :



Pour les valeurs de ω comprises entre 0 et 60° , la variation de $\frac{\mu}{\mu_0}$ est linéaire.

Le rapport $\frac{\mu}{\mu_0} = 1$ correspond à un angle d'environ 48° .

Nous avons donc une évaluation de l'angle ω entre le plan du cycle et celui du motif $\text{CH}_3\text{-CO}$.



Si l'on considère que l'introduction du groupement acétyle ne modifie pas notablement la répartition électronique du reste de la molécule, on peut alors écrire :

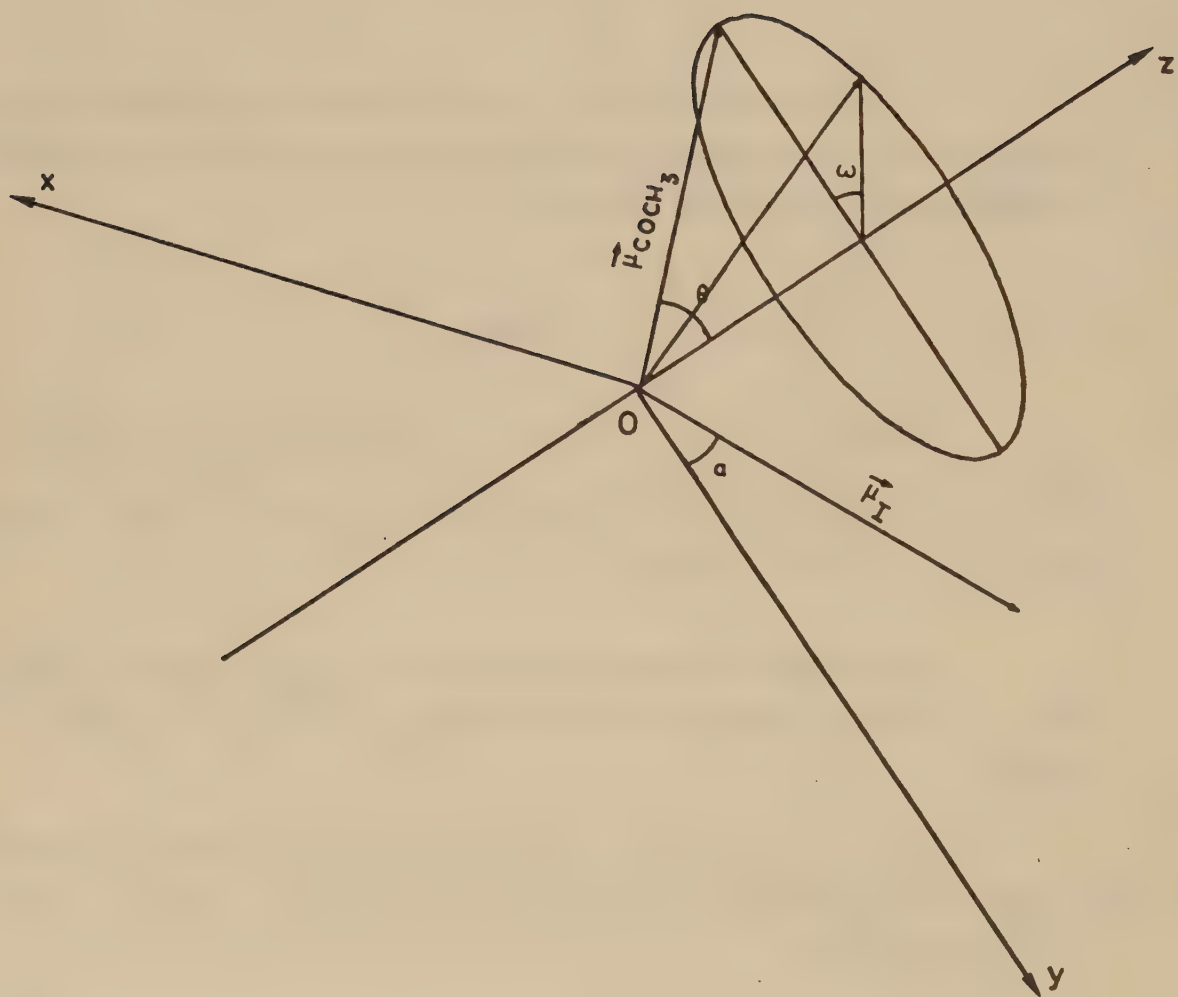
$$\vec{\mu}_{II} = \vec{\mu}_I + \vec{\mu}_{\text{COCH}_3}$$

En prenant comme axe des z la direction de la liaison $\text{C} - \text{CO}$ entre le cycle thiopyrannique et l'acétyle, et comme origine le carbone du carbonyle, les composantes de $\vec{\mu}_{II}$ peuvent être représentées par la figure ci-après.

L'incrément de moment dipolaire $\vec{\mu}_{\text{COCH}_3}$ sera pris égal à 2,7 D, l'angle θ entre le vecteur $\vec{\mu}_{\text{COCH}_3}$ et l'axe des z est évalué à 50° .

L'angle α entre $\vec{\mu}_I$ et oy est évalué d'après la géométrie du cycle thiopyrannique et d'après le calcul de l'angle γ effectué au paragraphe b).

Composition des vecteurs $\vec{\mu}_I$ et $\vec{\mu}_{COCH_3}$



Par rapport au repère choisi, les composantes de $\vec{\mu}_I$ et de $\vec{\mu}_{COCH_3}$ sont les suivantes :

$$\mu_I \begin{cases} 0 \\ \mu_I \cos \alpha \\ \mu_I \sin \alpha \end{cases} \quad \vec{\mu}_{COCH_3} \begin{cases} - \mu_{COCH_3} \sin \theta \sin \omega \\ - \mu_{COCH_3} \sin \theta \cos \omega \\ \mu_{COCH_3} \cos \theta \end{cases}$$

Les composantes de $\vec{\mu}_{II} = \vec{\mu}_I + \vec{\mu}_{COCH_3}$ seront donc :

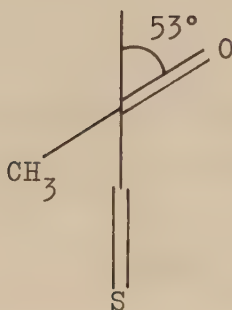
$$\begin{cases} X = - \mu_{COCH_3} \sin \theta \sin \omega \\ Y = \mu_I \cos \alpha - \mu_{COCH_3} \sin \theta \cos \omega \\ Z = \mu_I \sin \alpha + \mu_{COCH_3} \cos \theta \end{cases}$$

On a $\mu_{II}^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$

avec

$$\begin{aligned} \mu_I &= 5,35 \text{ D} \\ \mu_{II} &= 5,45 \text{ D} \\ \mu_{COCH_3} &= 2,7 \text{ D} \\ \alpha &= 19^\circ \\ \theta &= 50^\circ \end{aligned}$$

on trouve $\omega = 53^\circ$.



Cette détermination de l'angle du plan du cycle thiopyran-
nique avec le plan de l'acétyle est tout à fait cohérente avec la
détermination effectuée plus haut.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Cétène

Le kétène est produit suivant les indications de la littérature (56), en faisant passer des vapeurs d'acétone sur un fil chauffé au rouge.



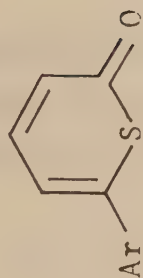
II - Aryl-6 2H-thiopyrannones-2 2

Le kétène produit barbote dans un flacon contenant 0,01 mole d'aminopropénethione en solution dans 100 cm³ d'acétone. Après 1 heure, la solution initialement rouge s'est décolorée. Le solvant est évaporé, le résidu est repris par du benzène et chromatographié sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau. Après élution par du benzène, on recueille la 2H-thiopyrannone-2 2 qui est cristallisée plusieurs fois dans un mélange benzène-éthanol.

Cristaux jaunes.

Le tableau XII rassemble les composés obtenus.

Aryl-6 2H-thiopyrannones-2

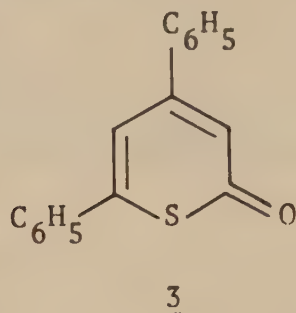


2

Composés	Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
<u>2a</u>	C ₆ H ₅	90- 91	29	C ₁₁ H ₈ OS : Calc. % : C 70,18 Tr. : 70,17	H 4,28 4,43	S 17,03 16,98	
<u>2b</u>	p-BrC ₆ H ₄	109-111	63	C ₁₁ H ₇ BrOS : Calc. % : C 49,45 Tr. : 49,34	H 2,64 2,81	S 12,00 11,86	
<u>2c</u>	p-ClC ₆ H ₄	105-106	78	C ₁₁ H ₇ ClOS : Calc. % : C 59,32 Tr. : 59,49	H 3,10 3,03	S 14,40 14,28	
<u>2d</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	81- 83	62	C ₁₂ H ₁₀ OS : Calc. % : C 71,25 Tr. : 71,33	H 4,98 5,26	S 15,85 15,60	
<u>2e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	119-120	45	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S : Calc. % : C 66,03 Tr. : 66,10	H 4,62 4,73	S 14,69 14,76	
<u>2f</u>	C ₄ H ₃ S*	60- 61	59	C ₉ H ₆ OS ₂ : Calc. % : C 55,67 Tr. : 55,46	H 3,09 2,92	S 32,99 33,10	

* C₄H₃S = thiényle-2'

La diphényl-4,6 2H-thiopyrannone-2 3 est préparée en suivant un mode opératoire identique.:



Cristaux jaunes. F° : 99-101°C (49). Rdt : 36 %.

Analyse : C ₁₇ H ₁₂ OS	Calc. % :	C 77,24	H 4,58	S 12,13
	Tr. :	77,23	4,44	12,38

III - p-Méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannone-2 d-3

La seule différence avec le mode opératoire précédent a trait à l'appareillage utilisé dans la production du cétène. On utilise une lampe de dimensions 1/2 dans le but d'utiliser le moins d'acétone d-6 possible.

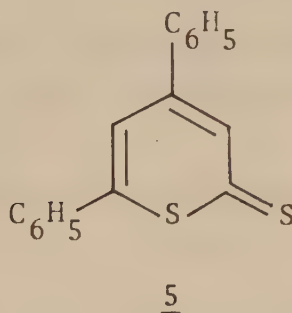
IV - Aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2 4

Une solution de 0,005 mole de 2H-thiopyrannone-2 et de 2 g de pentasulfure de phosphore dans 80 cm³ de benzène, est chauffée 4 heures sous reflux. La solution rouge obtenue est alors filtrée à chaud et le résidu du ballon repris par du benzène bouillant. Les différentes fractions benzéniques sont réunies, lavées par de la soude à 5 %, puis à l'eau jusqu'à neutralité. La solution est concentrée et chromatographiée sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau. Après élution par du benzène, on recueille l'aryl-6 2H-thiopyrannethione-2 4 qui est cristallisée dans un mélange benzène-éthanol.

Cristaux rouges.

Les composés obtenus sont rassemblés dans le tableau XIII.

La diphenyl-4,6 2H-thiopyrannethione-2 5 est obtenue de la même façon :



Cristaux rouges. F° : 123-124°C (42). Rdt : 70 %.

Analyse :	C ₁₇ H ₁₂ S ₂	Calc. % :	C 72,81	H 4,31	S 22,87
			Tr. : 72,86	4,30	22,88

V - Aryl-6 phényl-3 2H-thiopyrannones-2 6

Mode opératoire A

A 100 cm³ d'une solution benzénique contenant 0,01 mole d'aminopropènethione et un excès de triéthylamine (4 cm³), on ajoute goutte-à-goutte 0,01 mole de chlorure de phénylacétyle. La solution se décolore rapidement, et un précipité de chlorhydrate de triéthylamine apparaît. Après 1 heure d'agitation, la solution est filtrée, le filtrat est évaporé et le résidu est chromatographié sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau. Après élution par du benzène, on recueille l'aryl-6 phényl-3 2H-thiopyrannone-2 6 qui est cristallisée dans un mélange benzène-éthanol.

Cristaux jaune clair.

Mode opératoire B

A 0,01 mole d'aminopropènethione en solution dans du benzène, on ajoute la quantité équivalente de chlorure de phényl-acétyle. La solution se décolore rapidement et on observe la formation d'un composé intermédiaire insoluble. On ajoute alors un excès de triéthylamine. Le composé intermédiaire disparaît et le chlorhydrate de triéthylamine précipite. La solution benzénique une fois filtrée est traitée comme en A.

Les rendements de la réaction ne dépendent pratiquement pas du mode opératoire adopté.

Les composés obtenus sont rassemblés dans le tableau XIV.

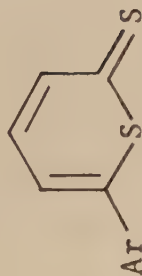
VI - Aryl-6 phényl-3 2H-thiopyrannethiones-2 7

La méthode de sulfuration par le pentasulfure de phosphore est la même que celle décrite précédemment pour la synthèse des aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2 4. Après chromatographie sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau, on isole la 2H-thiopyrannethione-2 correspondante qui est cristallisée dans un mélange benzène-éthanol.

Cristaux rouges.

Le tableau XV réunit les composés obtenus.

Aryl-6 2H-thiopyrannethiones-2

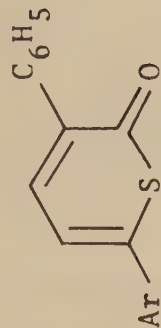


4

Composés	Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
<u>4a</u>	C ₆ H ₅	66- 68	50	C ₁₁ H ₈ S ₂	: Calc. % : C 64,66 Tr. : 64,61	H 3,95 3,94	S 27,37 27,30
<u>4b</u>	p-BrC ₆ H ₄	108-110	60	C ₁₁ H ₇ BrS ₂	: Calc. % : C 46,65 Tr. : 46,45	H 2,49 2,76	S 22,64 22,63
<u>4c</u>	p-ClC ₆ H ₄	110-111	47	C ₁₁ H ₇ ClS ₂	: Calc. % : C 55,30 Tr. : 55,27	H 2,80 2,79	S 26,80 27,00
<u>4d</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	79- 81	62	C ₁₂ H ₁₀ S ₂	: Calc. % : C 66,01 Tr. : 65,84	H 4,61 4,60	S 29,37 29,38
<u>4e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	67- 68	68	C ₁₂ H ₁₀ OS ₂	: Calc. % : C 61,50 Tr. : 61,55	H 4,30 4,22	S 27,37 27,30
<u>4f</u>	C ₄ H ₃ S*	109-111	77	C ₉ H ₆ S ₃	: Calc. % : C 51,42 Tr. : 51,37	H 2,85	S 45,71 45,38

* C₄H₃S = thiényle-2'

Aryl-6 phényl-3 2H-thiopyrannones-2



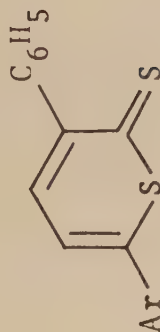
6

Composés	Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
<u>6a</u>	C ₆ H ₅	182-184	53	C ₁₇ H ₁₂ OS	: Calc. % : C 77,24 Tr. : 77,10	H 4,58 5,14	S 12,13 12,34
<u>6b</u>	p-BrC ₆ H ₄	191-194	34	C ₁₇ H ₁₁ BrOS	: Calc. % : C 59,48 Tr. : 59,59	H 3,23 3,54	S 9,34 S 9,20
<u>6c</u>	p-ClC ₆ H ₄	188-190	38	C ₁₇ H ₁₁ ClOS	: Calc. % : C 68,33 Tr. : 68,30	H 3,71 3,64	S 10,73 10,63
<u>6d</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	186-187	21	C ₁₈ H ₁₄ OS	: Calc. % : C 77,66 Tr. : 77,86	H 5,07 5,18	S 11,52 11,59
<u>6e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	189-191	23	C ₁₈ H ₁₄ O ₂ S	: Calc. % : C 73,44 Tr. : 73,64	H 4,79 4,72	S 10,89 10,89
<u>6f</u>	C ₄ H ₃ S *	156-157	53	C ₁₅ H ₁₀ OS ₂	: Calc. % : C 66,63 Tr. : 66,72	H 3,73 3,85	S 23,72 23,69

* C₄H₃S = thiényl-2'

TABLEAU XV

Aryl-6 phényl-3 2H-thiopyrannethiones-2

7

Composés	Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
<u>7a</u>	C ₆ H ₅	134-135	33	C ₁₇ H ₁₂ S ₂	: Calc. % : C 72,81 Tr. : 72,76	H 4,31 4,46	S 22,87 22,67
<u>7b</u>	p-BrC ₆ H ₄	158-160	68	C ₁₇ H ₁₁ BrS ₂	: Calc. % : C 56,82 Tr. : 56,90	H 3,09 3,50	S 17,85 17,93
<u>7c</u>	p-ClC ₆ H ₄	150-152	47	C ₁₇ H ₁₁ ClS ₂	: Calc. % : C 64,85 Tr. : 64,85	H 3,52 3,57	S 20,37 19,87
<u>7d</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	143-144	47	C ₁₈ H ₁₄ S ₂	: Calc. % : C 73,42 Tr. : 73,25	H 4,79 4,77	S 21,78 21,84
<u>7e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	156-157	58	C ₁₈ H ₁₄ OS ₂	: Calc. % : C 69,64 Tr. : 69,69	H 4,55 4,45	S 20,66 20,84
<u>7f</u>	C ₄ H ₃ S [*]	129-130	57	C ₁₅ H ₁₀ S ₃	: Calc. % : C 62,90 Tr. : 62,78	H 3,52 3,88	

* C₄H₃S = thiényl-2'

VII - Amino-4 aryl-6 chloro-3 2H-thiopyrannones-2 8

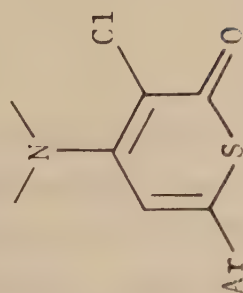
Le dichlorocétène est produit in situ par enlèvement d'acide chlorhydrique au chlorure de dichloracétyle par la triéthylamine.

Une solution benzénique contenant 0,01 mole d'aminopropène-thione et un excès de triéthylamine, est placée sous atmosphère d'azote. On ajoute goutte-à-goutte 0,01 mole de chlorure de dichloracétyle. La solution se décolore après environ 1 heure d'agitation. On élimine alors le chlorhydrate de triéthylamine formé. La solution benzénique est évaporée. L' amino-4 aryl-6 chloro-3 2H-thiopyrannone-2 8 obtenue est cristallisée plusieurs fois dans l'acétate d'éthyle.

Cristaux beiges.

Les composés obtenus figurent au tableau XVI.

Amino-4 aryl-6 chloro-3 2H-thiopyrannones-2



8

Composés	Ar	-N<	F°C	Rdt %	Analyse		
<u>8a</u>	C ₆ H ₅	Pipéridino	119-121	18	C ₁₆ H ₁₆ ClNOS	: Calc. % : C 62,83 Tr. : 62,66	H 5,27 5,44 S 10,49 10,35
<u>8b</u>	p-BrC ₆ H ₄	Pipéridino	176-178	24	C ₁₆ H ₁₅ BrClNOS	: Calc. % : C 49,95 Tr. : 50,00	H 3,93 4,09 S 8,33 8,09
<u>8c</u>	p-ClC ₆ H ₄	Pipéridino	161-162	41	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ NOS	: Calc. % : C 56,47 Tr. : 55,89	H 4,44 4,23 S 9,42 9,42
<u>8d</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	Pipéridino	142-144	16	C ₁₇ H ₁₈ ClNO ₂ S	: Calc. % : C 60,79 Tr. : 60,54	H 5,40 5,44 S 9,55 9,65
<u>8e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	Morpholino	178-179	20	C ₁₆ H ₁₆ ClNO ₃ S	: Calc. % : C 56,88 Tr. : 56,99	H 4,77 4,58 S 9,49 9,30

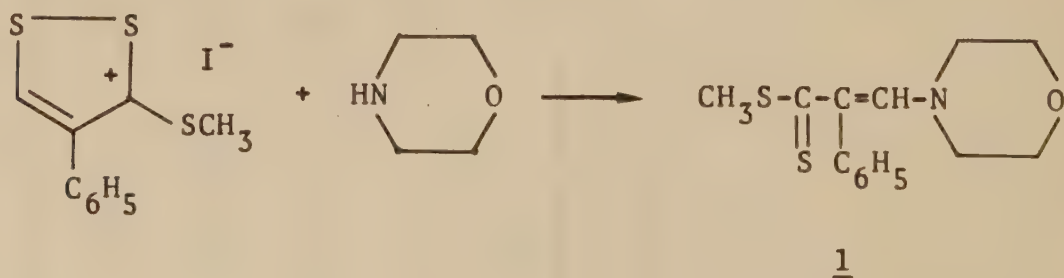
CHAPITRE III

ACTION DU CETENE ET DU SULFENE SUR UN VINYLOGUE DE DITHIOCARBAMATE.

I - ACTION DU CETENE

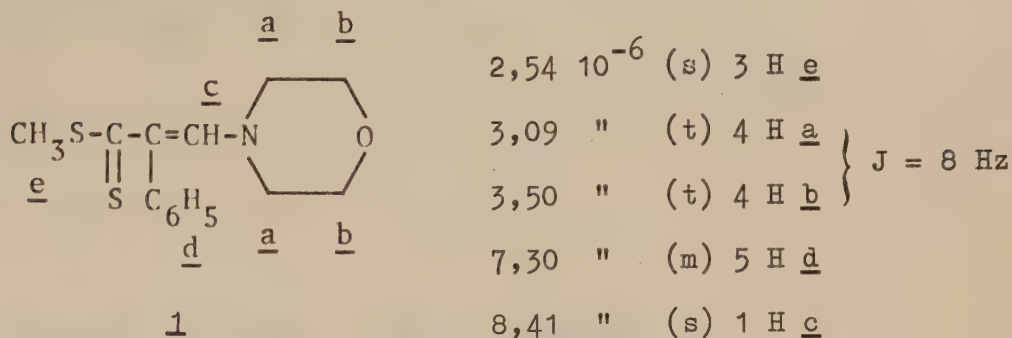
Dans le chapitre I, nous avons indiqué que les réactions effectuées entre les vinylogues de thioamides et les α -bromocétones, nous avaient été suggérées par les travaux de SMUTNY relatifs aux vinylogues de dithiocarbamates. Il était donc intéressant d'étudier le comportement de l'un de ces composés vis-à-vis du cétène.

Ainsi, nous avons préparé la méthylthio-1 morpholino-3 phényl-2 propène-2 thione-1 1 par la réaction décrite par SMUTNY (18) : action de la morpholine sur l'iodure de méthylthio-3 phényl-4 dithiole-1,2 ylium :

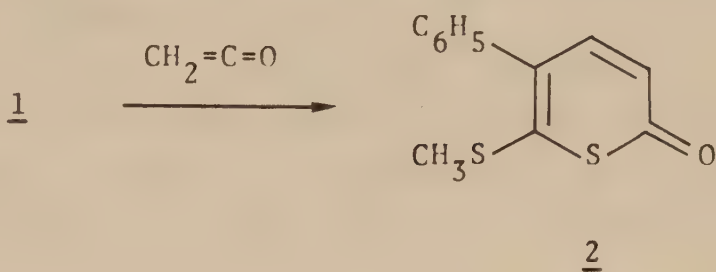


F° : 126-128°C. Rdt : 74 %.

Spectre de RMN du composé 1 (solvant CDCl_3)

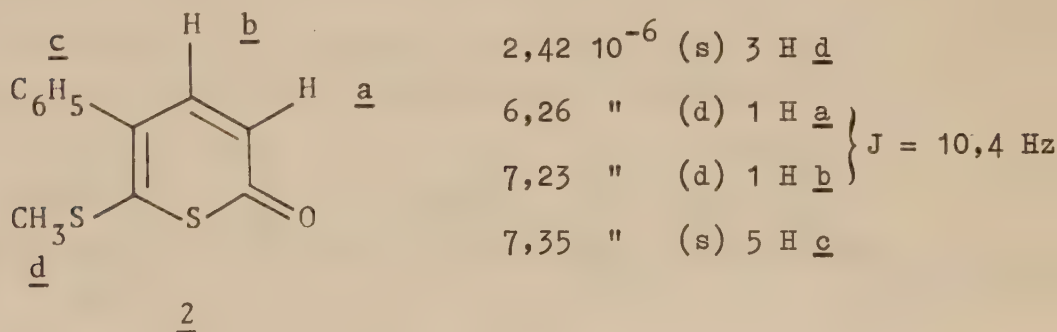


Le composé 1 obtenu est traité par le cétène comme précédemment, et conduit bien à la méthylthio-6 phényl-5 2H-thiopyrannone-2 2 attendue :

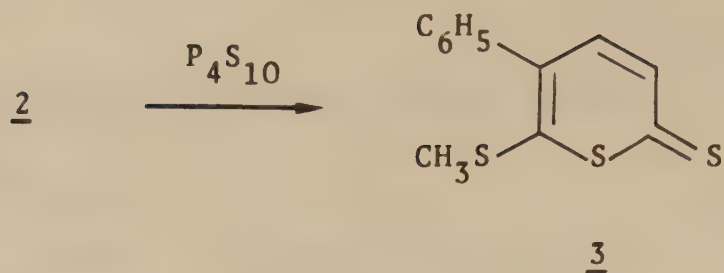


F° : $80-82^\circ\text{C}$. Rdt : 73 %.

Spectre de RMN du composé 2 (solvant CDCl_3)

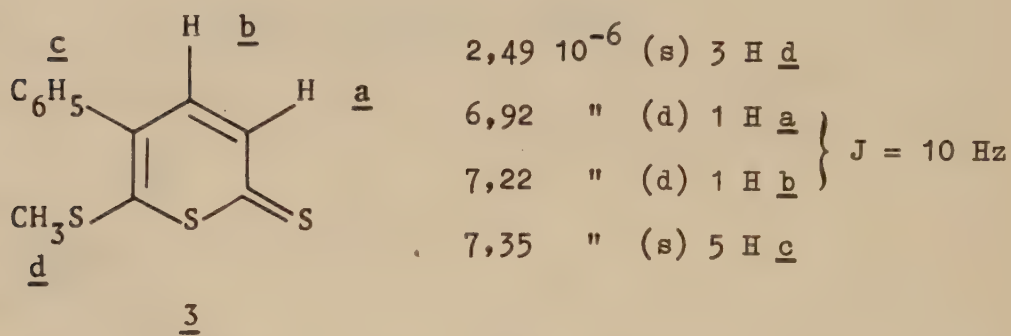


Sulfuré par le pentasulfure de phosphore, le composé 2 conduit à la méthylthio-6 phényl-5 2H-thiopyrannethione-2 3 :

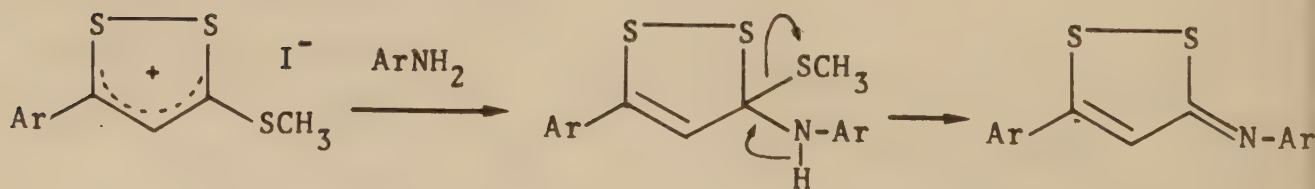


F° : 103-104°C. Rdt : 53 %.

Spectre de RMN du composé 3 (solvant CDCl₃)

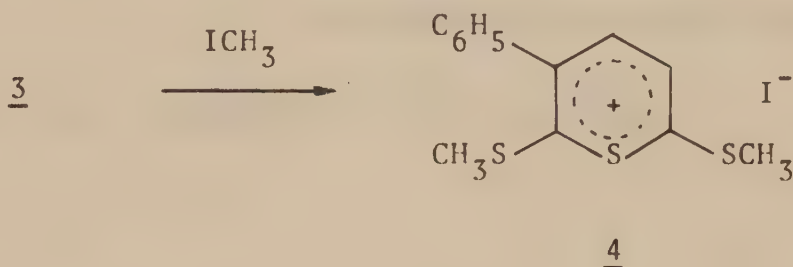


L'action des amines sur les sels hétérocycliques sulfométhylés est bien connue. Ainsi, les iodures de méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium, conduisent aux dithiole-1,2 imines-3 (57) :



A partir du composé 3, il nous a paru intéressant de réaliser la séquence suivante :

- Action de l'iodure de méthyle qui nous conduit à l'iodure de diméthylthio-2,6 phényl-3 thiopyrylium 4 :

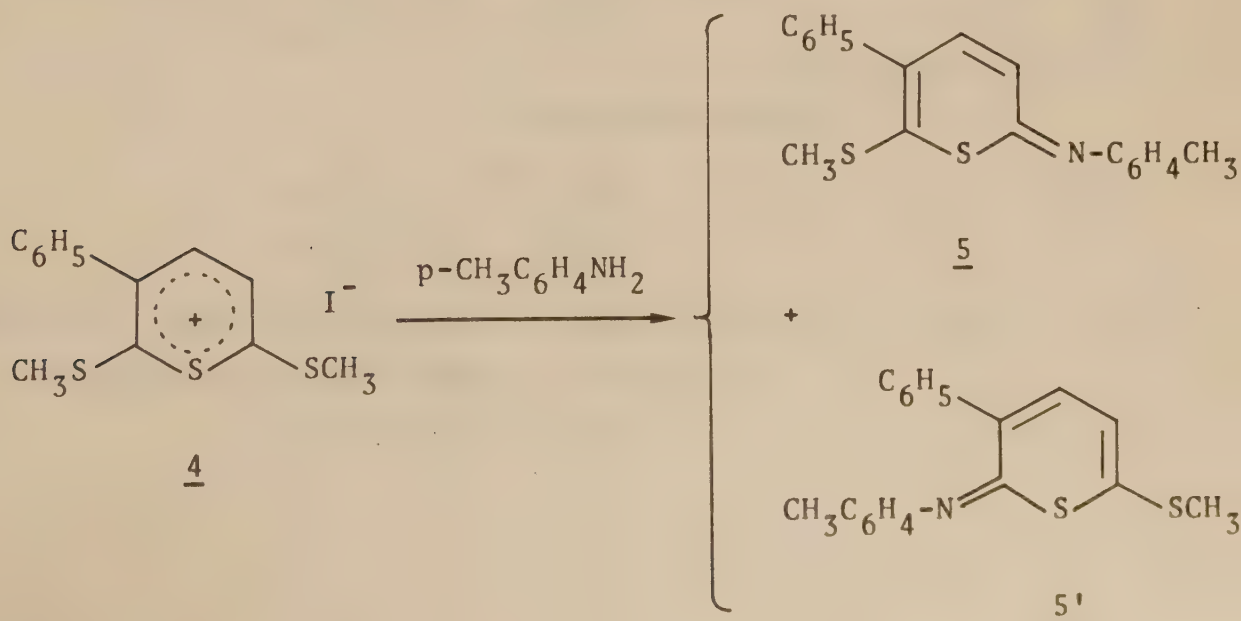


- Action d'une amine primaire aromatique sur 4, pour obtenir une 2H-thiopyranne imine-2.

Cette réaction peut s'effectuer suivant deux voies différentes, selon que l'attaque de l'amine élimine l'un ou l'autre des groupements S-méthyle. Les structures 5 ou (et) 5' étaient donc à envisager pour les produits de la réaction.

L'iodure de méthyle réagit sur la 2H-thiopyrannethione-2 3, sans solvant : l'iodure 4 est obtenu avec un rendement quantitatif. F° : 153-156°C.

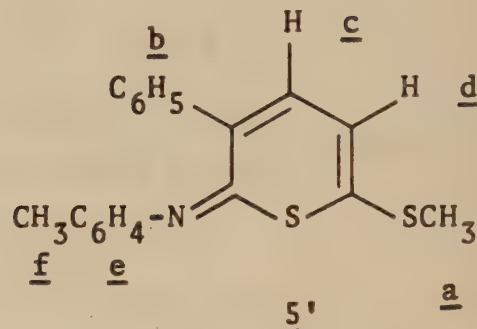
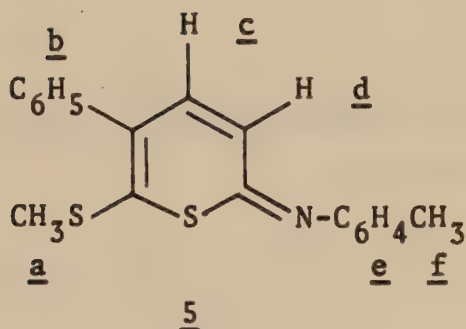
L'action de la p-toluidine sur l'iodure 4 conduit à la fois aux isomères 5 et 5', qui sont séparés par chromatographie :



L'un des composés (F° : 100-103°C) est obtenu avec un rendement de 53 %. Le second (F° : 155-158°C) n'est présent qu'en quantité très faible (3 %).

Les spectres de RMN des composés obtenus ne permettent pas d'attribuer les structures.

Spectres de RMN des composés 5 et 5' (solvant $CDCl_3$)



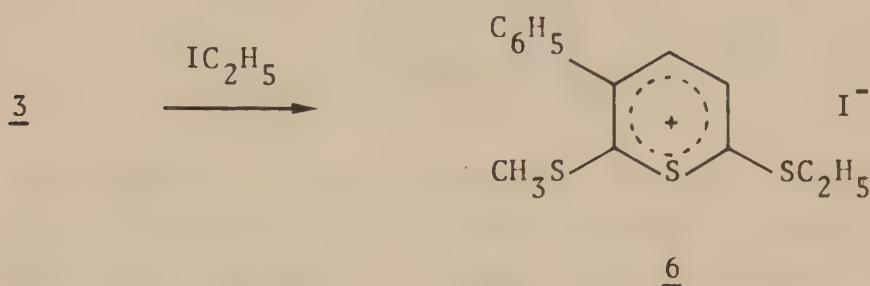
Composé majoritaire :

2,16 10^{-6}	(s) 3 H	<u>a</u>	
2,32 "	(s) 3 H	<u>f</u>	
6,52 "	(d) 1 H	}	<u>c</u> et <u>d</u> $J = 10,5$ Hz
6,74 "	(d) 1 H		
6,86 et 7,15 "	(2d) 4 H	<u>e</u>	$IJ = 8,5$ Hz
7,29 "	(s) 5 H	<u>b</u>	

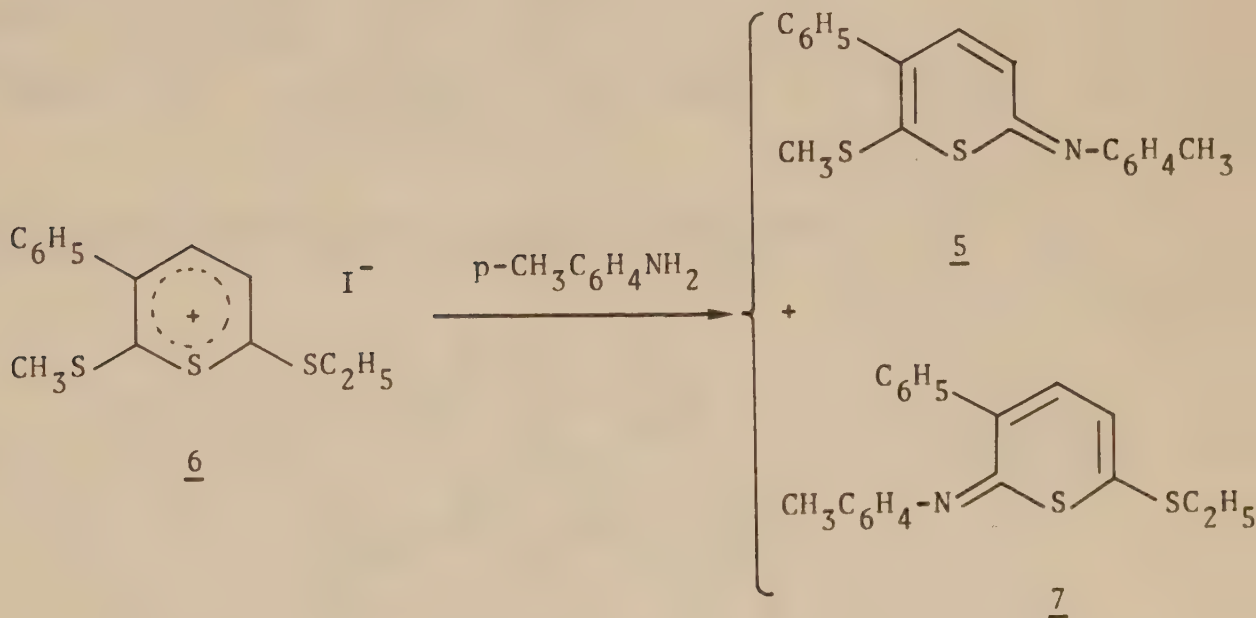
Composé minoritaire :

2,32 10^{-6}	(s) 3 H	<u>f</u>	
2,39 "	(s) 3 H	<u>a</u>	
6,48 "	(d) 1 H	}	<u>c</u> et <u>d</u> $J \approx 8$ Hz
6,76 "	(d) 1 H		
6,71 et 7,14 "	(2d) 4 H	<u>e</u>	$IJ = 8$ Hz
7,34 "	(s.e.) 5 H	<u>b</u>	

Afin de lever cette indétermination, nous avons préparé l'iodure d'éthylthio-6 méthylthio-2 phényl-3 thiopyrylium 6, par action de l'iodure d'éthyle sur la 2H-thiopyrannethione-2 3 :

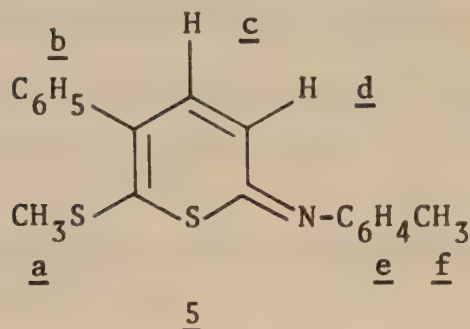


L'action de la p-toluidine sur l'iodure 6 conduit encore aux deux imines possibles 5 et 7 :



Les deux composés obtenus ici n'étant pas isomères, leur identification est immédiate.

Méthylthio-6 phényl-5 N-p-tolyl 2H-thiopyranne imine-2 5 :

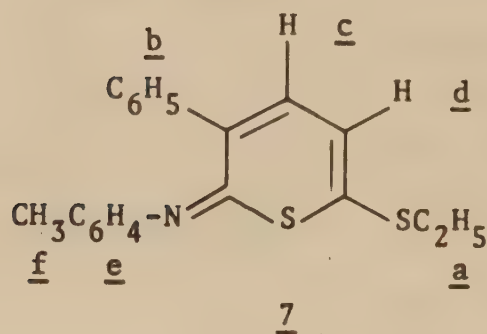


F° : 100-103°C. Rdt : 40 %.

Spectre de RMN (solvant CDCl₃)

2,15	10 ⁻⁶	(s)	3 H	<u>a</u>	
2,32	"	(s)	3 H	<u>f</u>	
6,51	"	(d)	1 H		} <u>c</u> et <u>d</u> J = 10,6 Hz
6,74	"	(d)	1 H		
6,86 et 7,16	"	(2d)	4 H	<u>e</u>	ΣJ = 8,4 Hz
7,29	"	(s)	5 H	<u>b</u>	

Ethylthio-6 phényl-3 N-p-tolyl 2H-thiopyranne imine-2 7 :



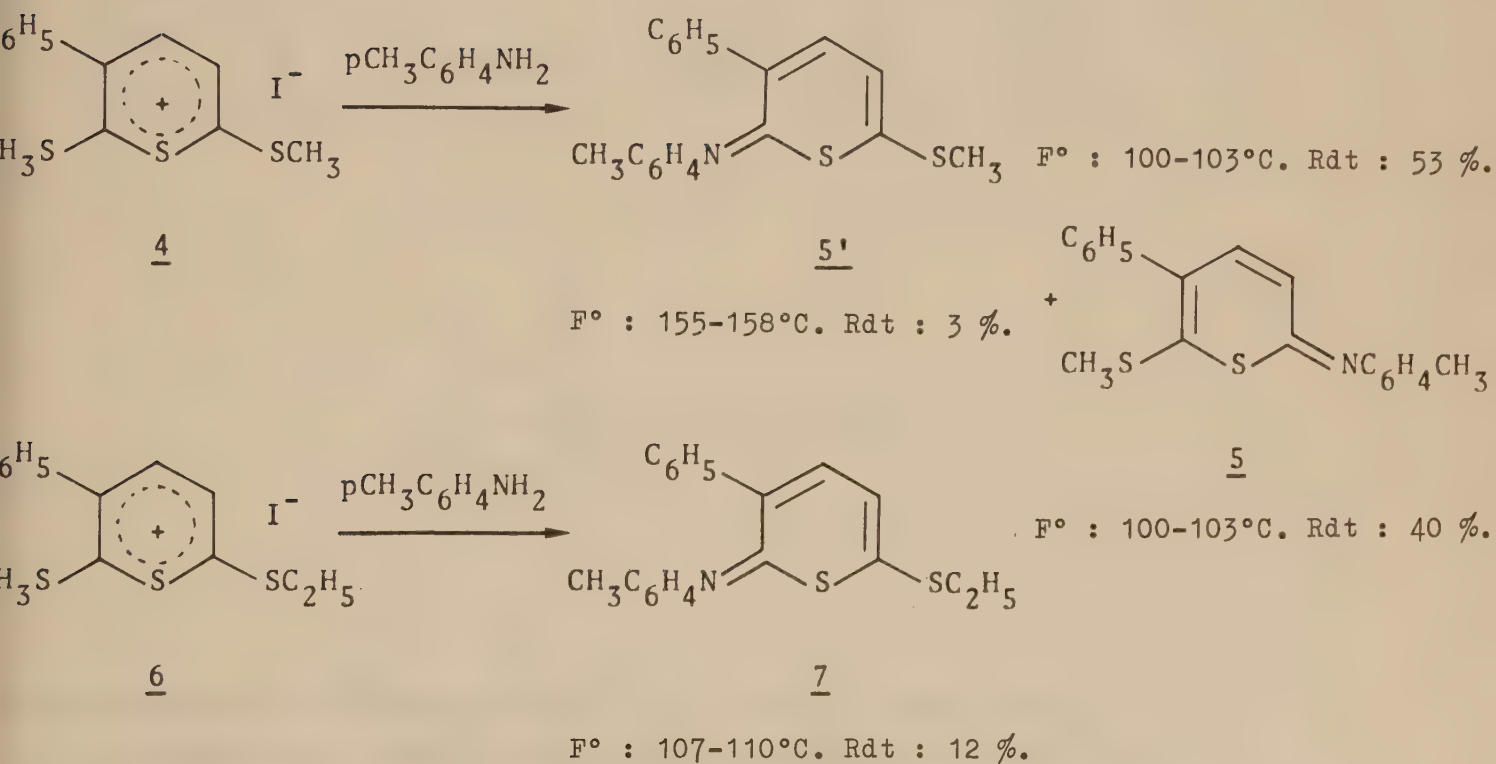
F° : 107-110°C. Rdt : 12 %.

Spectre de RMN (solvant CDCl_3)

1,26	10^{-6}	(t)	3 H	} <u>a</u>	$J = 7,4 \text{ Hz}$
2,84	"	(q)	2 H		
2,32	"	(s)	3 H	<u>f</u>	
6,62	"	(d)	1 H	} <u>c</u> et <u>d</u>	$J = 8 \text{ Hz}$
6,78	"	(d)	1 H		
6,73 et 7,16	"	(2d)	4 H	<u>e</u>	$\Sigma J = 8 \text{ Hz}$
7,42	"	(s.e.)	5 H	<u>b</u>	

La comparaison des températures de fusion et des spectres de RMN permet de montrer que le composé majoritaire obtenu par l'action de la p-toluidine sur l'iodure 4 est l'imine 5.

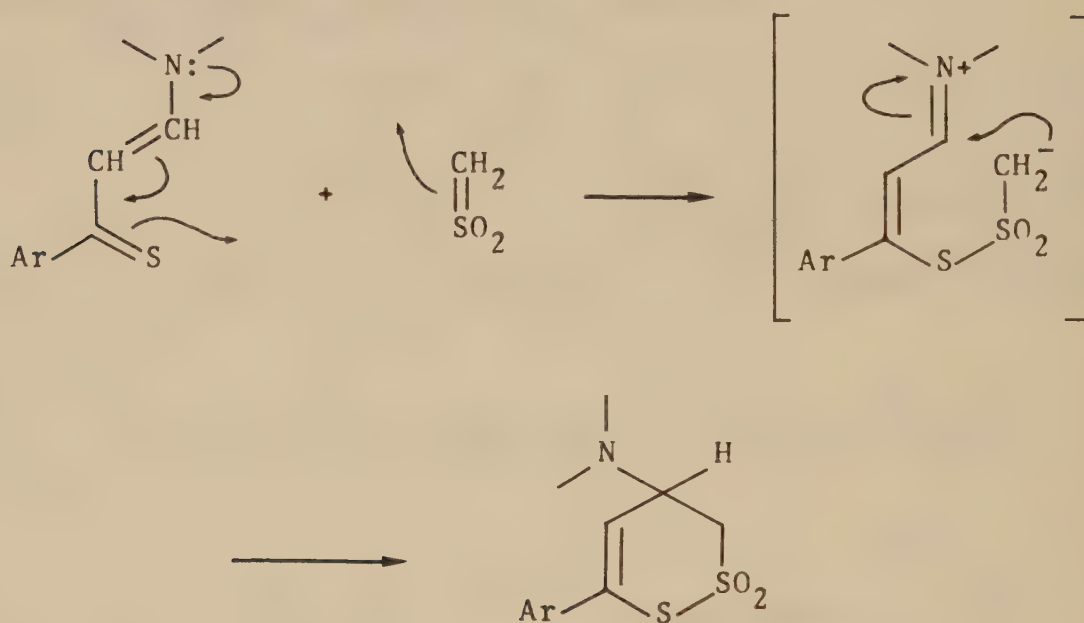
Le schéma suivant résume les réactions effectuées :



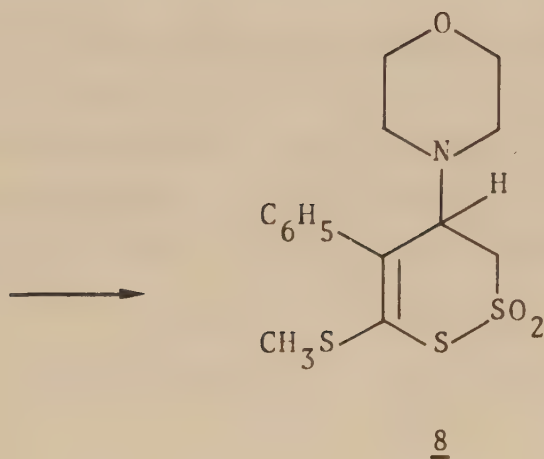
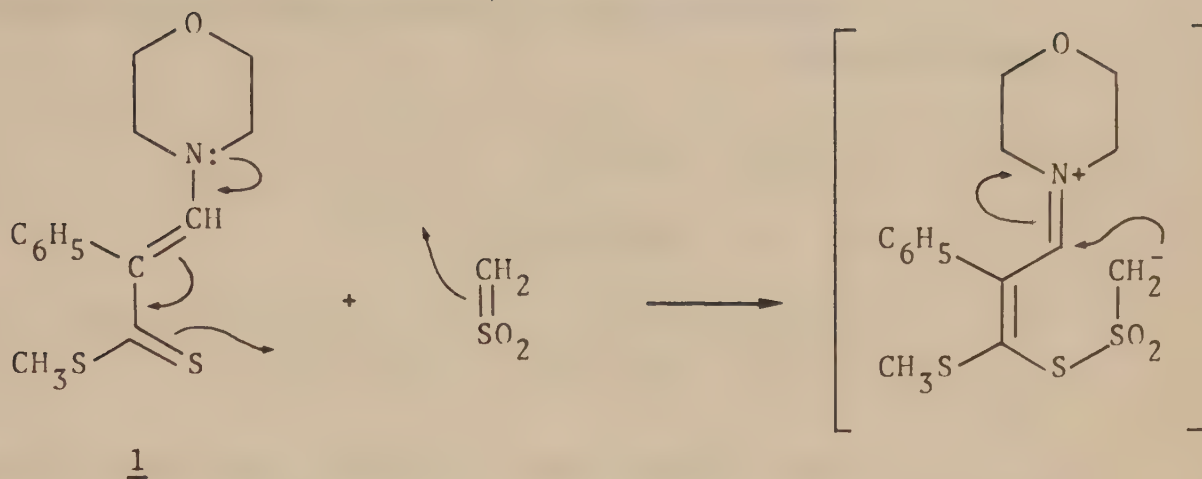
L'attaque nucléophile de l'amine se porte donc de façon préférentielle sur le carbone de l'hétérocycle en para du substituant phényle (carbone 6). La plus grande réactivité de ce site par rapport au carbone 2 s'explique peut-être par un moindre encombrement stérique.

II - ACTION DU SULFENE

En collaboration avec BARD (58), nous avons montré que le sulfène réagit avec les vinylogues de thioamides, pour donner des amino-5 aryl-3 dihydro-5,6 dithiine-1,2 dioxydes-1,1, selon la réaction :



Nous avons vérifié ici que les vinylogues de dithiocarbamates ont bien le même comportement vis-à-vis du sulfène : le composé 1 conduit au méthylthio-3 morpholino-5 phényl-4 dihydro-5,6 dithiine-1,2 dioxyde-1,1 8 :



Spectre de RMN (solvant CDCl_3)

	2,15 10^{-6} (s) 3 H <u>a</u>
	2,45 " (t) 4 H <u>b</u>
	3,40 " (t) 4 H <u>c</u>
	7,33 " (m) 5 H <u>g</u>

Les protons d, e, f forment un système AB₂ analysé au deuxième ordre :

$$\left. \begin{array}{l} \nu_{\underline{d}} = 4,36 \cdot 10^{-6} \\ \nu_{\underline{e}} = \nu_{\underline{f}} = 3,71 \cdot 10^{-6} \end{array} \right\} J_{\underline{d}-\underline{e}} = 4,4 \text{ Hz}$$

Comme dans le cas des vinylogues de thioamides, il ne nous a pas été possible d'éliminer le reste aminé.

Nous observons donc une parfaite similitude de réactivité entre les vinylogues de thioamides et les vinylogues de dithiocarbamates.

PARTIE EXPERIMENTALE

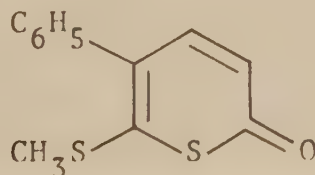
I - Méthylthio-1 morpholino-3 phényl-2 propène-2 thione-1 1 (18)

On place 0,01 mole d'iodure de méthylthio-3 phényl-4 dithiole-1,2 ylium dans 5 cm³ de DMSO. On ajoute la quantité équivalente de morpholine. Après 1 heure d'agitation, on refroidit le mélange réactionnel. Le vinylogue de dithiocarbamate 1 précipite par addition d'un peu d'eau. Il est cristallisé plusieurs fois dans l'éthanol.

Cristaux orange. F° : 126-128°C. Rdt : 74 %.

II - Méthylthio-6 phényl-5 2H-thiopyrannone-2 2

L'action du cétène sur le vinylogue de dithiocarbamate s'effectue de la même façon que sur les vinylogues de thioamides (chapitre II). La 2H-thiopyrannone-2 2 obtenue après chromatographie sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau est cristallisée dans l'acétate d'éthyle.



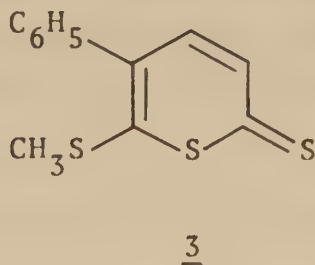
Cristaux jaunes. F° : 80-82°C. Rdt : 73. %.

Analyse : C ₁₂ H ₁₀ OS ₂	Calc. % :	C 61,50	H 4,30	S 27,37
	Tr. :	61,33	4,50	27,35

III - Méthylthio-6 phényl-5 2H-thiopyrannethione-2 3

La sulfuration du composé 2 par le pentasulfure de phosphore est menée comme au chapitre II.

La 2H-thiopyrannethione-2 3 obtenue est purifiée par chromatographie sur alumine et cristallisée dans un mélange benzène-éthanol :



Cristaux rouges. F° : 103-104°C. Rdt : 53 %.

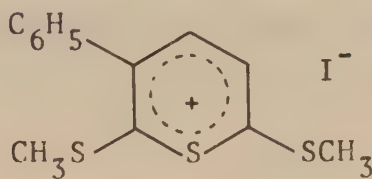
Analyse : C ₁₂ H ₁₀ S ₃	Calc. % :	C 57,56	H 4,03	S 38,42
	Tr. :	57,49	4,21	38,21

IV - Iodure de diméthylthio-2,6 phényl-3 thiopyrylium 4 et iodure d'éthylthio-6 méthylthio-2 phényl-3 thiopyrylium 6

L'action de l'iodure de méthyle ou de l'iodure d'éthyle sur la 2H-thiopyrannethione-2 3 est menée sans solvant.

Le composé 3 est recouvert par l'iodure d'alkyle désiré et abandonné 48 heures. L'iodure de thiopyrylium précipite et est

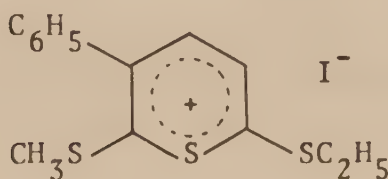
purifié par lavage abondant au benzène.



4

Cristaux rouges. F° : 153-156°C. Rdt : quantitatif.

Analyse :	$C_{13}H_{13}IS_3$	Calc. % :	C 39,79	H 3,34	S 24,52
		Tr. :	37,24	3,18	24,28



6

Cristaux rouges. F° : 125-127°C. Rdt : 83 %.

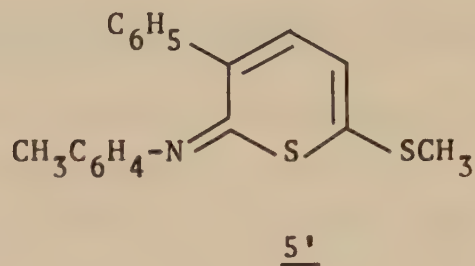
Analyse :	$C_{14}H_{15}IS_3$	Calc. % :	C 41,38	H 3,72	S 23,67
		Tr. :	41,52	3,82	23,73

V - Action de la p-toluidine sur les iodures 4 et 6

On place 0,01 mole d'iodure 4 en suspension dans l'éthanol. Après avoir ajouté la quantité équivalente de p-toluidine, on chauffe à reflux 1 heure. On ajoute ensuite quelques cm³ d'ammoniac au demi, et on poursuit le chauffage 1 heure supplémentaire. L'alcool est ensuite évaporé, le résidu est repris par du benzène et chromatographié

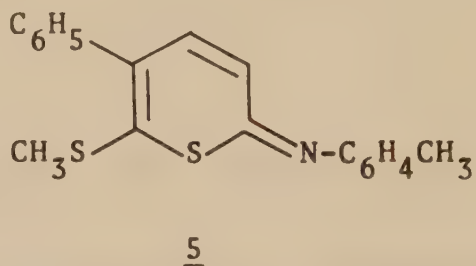
sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau..

La première fraction de chromatographie, éluée à l'éther de pétrole contient l'imine 5' qui est cristallisée dans l'éther de pétrole.:



Cristaux jaunes. F° : 155-158°C. Rdt : 3 %.

La deuxième fraction de chromatographie, éluée par un mélange benzène-éther de pétrole, contient l'imine 5 qui est cristallisée dans l'éther de pétrole :

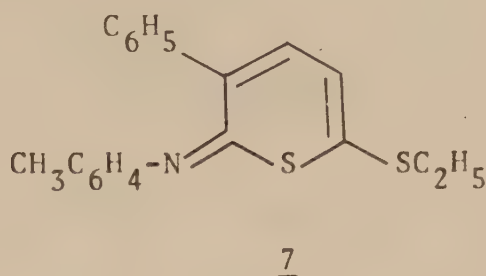


Cristaux jaunes. F° : 100-103°C. Rdt : 53 %.

Analyse :	$C_{19}H_{17}NS_2$	Calc. % :	C 70,55	H 5,30	S 19,83
		Tr. :	70,77	5,31	19,70

L'iodure 6 est traité de la même façon. La chromatographie permet de séparer deux fractions.

La première fraction élue à l'éther de pétrole contient l'imine 7 qui est cristallisée dans l'éther de pétrole :



Cristaux jaunes. F° : 107-110°C. Rdt : 12 %.

Analyse :	C ₂₀ H ₁₉ NS ₂	Calc. % :	C 71,17	H 5,68	S 19,00
		Tr. :	70,92	5,88	19,15

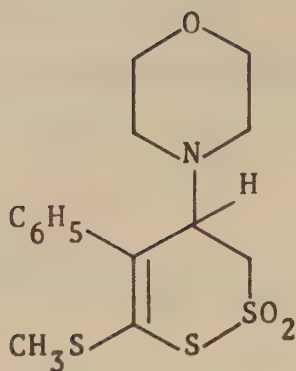
La deuxième fraction contient l'imine 5.

F° : 100-103°C. Rdt : 40 %.

Analyse :	C ₁₉ H ₁₇ NS ₂	Calc. % :	C 70,55	H 5,30	S 19,83
		Tr. :	70,76	5,19	19,72

VI - Méthylthio-3 morpholino-5 phényl-4 dihydro-5,6 dithiine-1,2 dioxyde-1,1 8

A 0,01 mole du vinylogue de dithiocarbamate 1 en solution dans le benzène, on ajoute un excès de chlorure de méthane sulfonyle. On ajoute alors goutte-à-goutte un excès de triéthylamine. La solution initialement rouge se décolore progressivement et un précipité de chlorhydrate de triéthylamine apparaît. Après 2 heures d'agitation, le chlorhydrate est éliminé, le filtrat est lavé à l'eau et séché. Le solvant est évaporé et le résidu est chromatographié sur gel de silice. Après élution à l'acétate d'éthyle, on recueille le méthylthio-3 morpholino-5 phényl-4 dihydro-5,6 dithiine-1,2 dioxyde-1,1 8 qui est cristallisé dans l'éthanol :



8

Cristaux blancs. F° : 155-157°C. Rdt : 48 %.

Analyse :	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}_3$	Calc. % :	C 50,39	H 5,36	S 26,91
		Tr. :	50,47	5,44	27,07

DEUXIEME PARTIE

SYNTHESE D'HETEROCYCLES AZOTES ET SULFURES A PARTIR DES
N,N-DIMETHYL N'-THIOAROYLFORMAMIDINES.

CHAPITRE I

N,N-DIMETHYL N'-THIOAROYLFORMAMIDINES

Nous avons étudié précédemment quelques propriétés des vinylogues de thioamides et mis en évidence la réactivité 1-4 de ces composés, ce qui nous a conduit à synthétiser des hétérocycles intéressants.

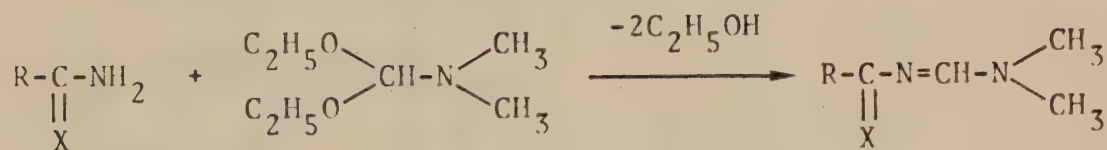
Dans cette partie de notre travail, nous entreprenons l'étude des N'-thioaroylformamidines Ar-CS-N=CH-N . Ces composés ont une structure très proche de celle des vinylogues de thioamides, le groupement -CH= voisin du thiocarbonyle étant ici remplacé par un atome d'azote.

Nous rappelons brièvement le mode de préparation de ces composés avant d'en étudier la réactivité.

I - PREPARATION DES N'-AROYLFORMAMIDINES ET DES N'-THIOAROYLFORMAMIDINES

Ces composés sont peu décrits. La littérature contient une référence concernant leur préparation, un brevet déposé par H. WEIDINGE et H. ELINGSFELD (17). La méthode indiquée consiste en une condensation

du diéthylacétal de la diméthylformamide sur les amides ou les thioamides primaires.



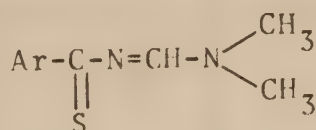
X = O, S

Nous n'avons synthétisé que des composés où R est un groupement aromatique. Un essai effectué en partant de la thioacétamide s'est révélé négatif : la condensation a manifestement lieu, mais nous avons éprouvé des difficultés à isoler le composé formé.

Les rendements de la réaction sont bons. Les composés que nous avons ainsi préparés sont rassemblés dans le tableau I. Le tableau II présente l'interprétation des spectres de RMN.

TABLEAU I

N,N-diméthyl N'-thioaroylformamidines



1

Composés	Ar	F°C, (Réf)	Rdt %
<u>1a</u>	C ₆ H ₅	59-61 (50-54) (17)	81
<u>1b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	72-75	72
<u>1c</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	109-111 (106-108) (17)	70

TABLEAU II

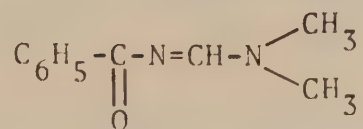
Spectres de RMN des N,N-diméthyl N'-thioaroylformamidines



1

Composés	Solvant	Ar	INTERPRETATIONS		
			-N=CH-	-N< CH ₃ CH ₃	Ar
<u>1a</u>	CDBr ₃	C ₆ H ₅	8,64 (s)	3,25 et 3,30 (2s)	7,42 (m) : 3 H en m et p 8,33 (m) : 2 H en o
<u>1b</u>	C ₂ Cl ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	9,87 (s)	3,00 et 3,03 (2s)	CH ₃ 2,33 (s)
<u>1c</u>	CDCl ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	8,75 (s)	3,17 (s)	CH ₃ 3,83 (s)

Nous avons également préparé la N,N-diméthyl N'-benzoylformamidine :

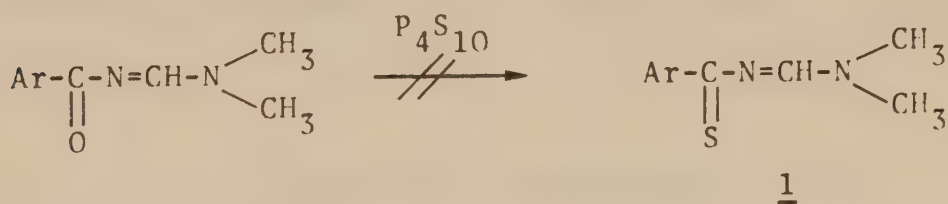


F° : 74-76°C (67-69) (17). Rdt : 82 %.

Spectre de RMN (solvant CDCl₃)

	3,05	10 ⁻⁶	(s)	3 H	} <u>a</u>
	3,11	"	(s)	3 H	
	7,40	"	(s.e.)	3 H	<u>e</u>
	8,26	"	(s.e.)	2 H	<u>d</u>
	8,56	"	(s)	1 H	<u>c</u>

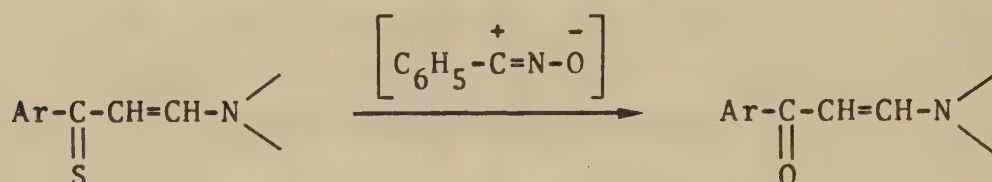
Par analogie avec les propriétés des vinylogues d'amides, nous avons tenté de préparer les composés 1 par sulfuration des composés oxygénés correspondants. Ces essais ont échoué :



Etant donné l'analogie de structure entre les vinylogues de thioamides et les N'-thioaroylformamidines, nous avons pensé pouvoir reproduire ici les réactions qui avaient été effectuées avec succès sur les aminopropènethiones.

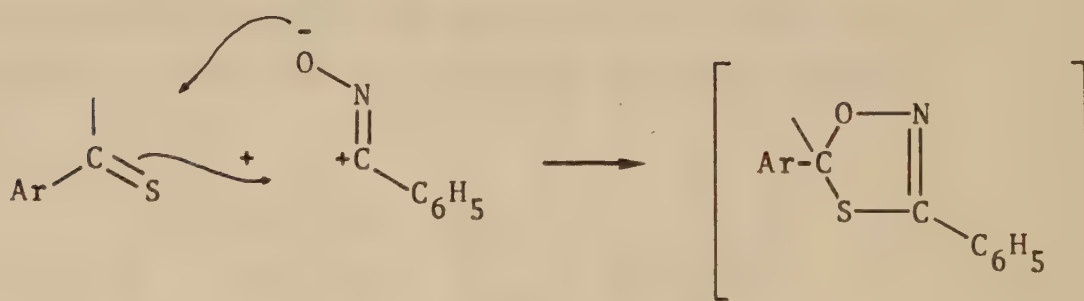
II - OXYDATION DES N'-THIOAROYLFORMAMIDINES

L'action des oxydants usuels de la fonction thiocarbonyle destinée à convertir les vinylogues de thioamides en vinylogues d'amides n'a pas abouti. Cette conversion a été réalisée récemment au laboratoire (59), en utilisant l'oxyde de benzonitrile qui permet d'échanger de l'oxygène avec le soufre du thiocarbonyle :

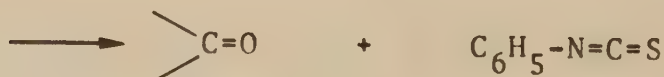


Dans la série des N'-thioaroylformamidines, cette réaction a été tentée sur le composé 1a et donne bien la N'-aroylformamidine attendue.

La réaction s'effectue par un mécanisme impliquant un intermédiaire cyclique :



puis un réarrangement intervient :

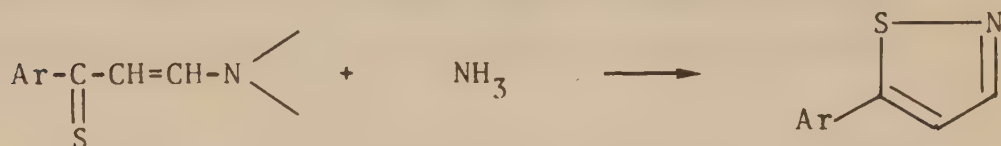


L'intermédiaire cyclique n'a pu être isolé.

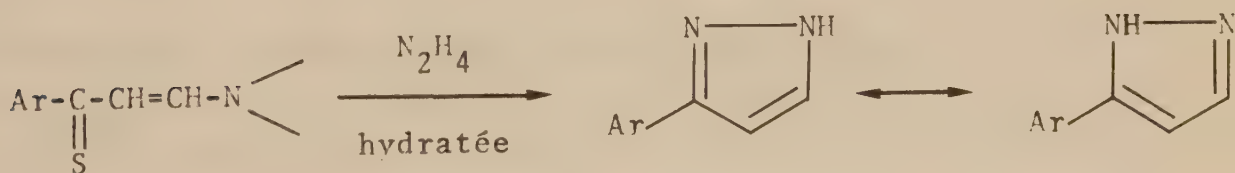
Il y a concordance des points de fusion et des spectres de RMN de la N,N-diméthyl N'-benzoylformamidine obtenue précédemment et de l'échantillon préparé par cette voie.

III - REACTIONS DES N'-THIOAROYLFORMAMIDINES AVEC L'AMMONIAC, L'HYDRAZINE ET L'HYDROXYLAMINE

Au laboratoire, BARD (14) a montré que les vinylogues de thioamides dérivés d'alkylamines, réagissent avec l'ammoniac pour conduire aux aryl-5 isothiazoles :*

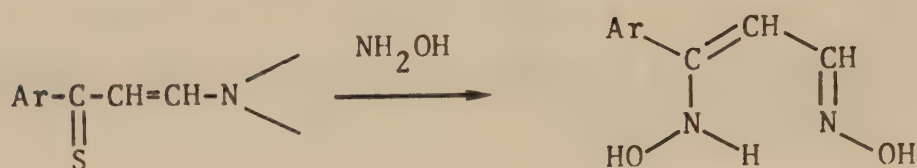


D'autre part, l'action de l'hydrazine hydratée sur les aminopropènethiones fournit les aryl-3 pyrazoles (14) :

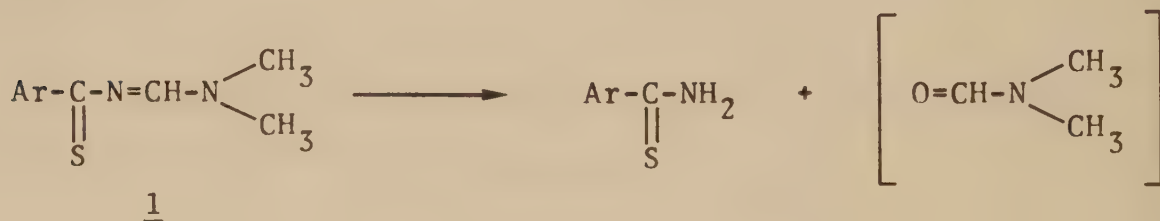


Cette réaction n'est effective qu'en présence de traces de soufre.

Enfin, l'hydroxylamine réagit sur ces composés pour conduire à une dioxime (2) :

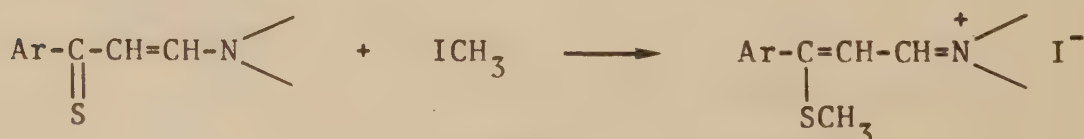


Toutes ces réactions ont été tentées dans la série des N'-thioaroylformamidines et n'ont jamais conduit au résultat escompté. Dans les conditions de la réaction, il y a hydrolyse du motif imine de la molécule et l'on retrouve la thiobenzamide :



IV - METHYLATION DES N'-THIOAROYLFORMAMIDINES

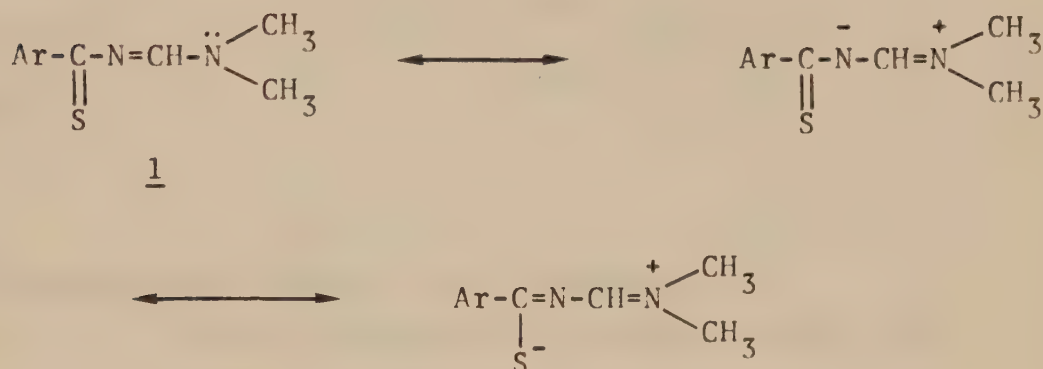
Au laboratoire, CLESSE (13) a montré que la méthylation des vinylogues de thioamides se porte sur l'atome de soufre :



C'est d'ailleurs cette réaction qui en son temps nous avait permis d'envisager une réactivité 1-4 de ces composés. Il était donc intéressant de "tester" les N'-thioaroylformamidines

dans les mêmes conditions.

A priori, les N'-thioaroylformamidines offrent trois sites d'alkylation possibles : les deux atomes d'azote et l'atome de soufre :



L'action de l'iodure de méthyle sans solvant sur les composés 1 conduit à des composés 2, correspondant à l'addition d'une mole d'iodure de méthyle.

L'analyse des spectres de RMN des composés obtenus est insuffisante pour en établir la structure. En effet, quel que soit le site occupé par le groupement méthyle, on sera toujours en présence d'un système non couplé.

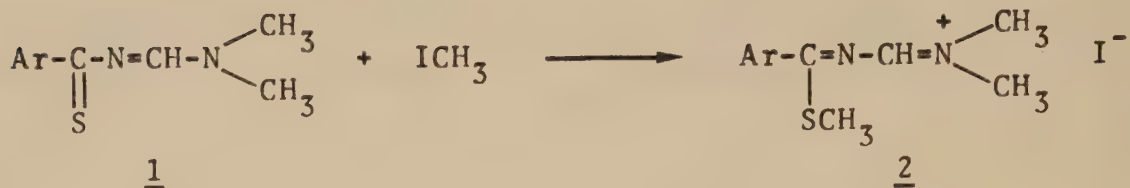
Les spectres IR de la N'-thioaroylformamidine et de son dérivé méthylé ne permettent pas non plus d'attribuer avec certitude la position du méthyle.

Les dérivés méthylés 2 ainsi obtenus ont une stabilité médiocre. Chauffés en suspension dans l'éthanol, ils se décomposent en N'aroylformamidines en dégageant une forte odeur de méthanthiol.

Ce dégagement a pu être caractérisé par la coloration rouge clair qu'il donne avec une solution sulfurique de nitrite de sodium (61). On peut donc raisonnablement induire la présence d'un

groupement $-\text{SCH}_3$ dans la structure des composés 2.

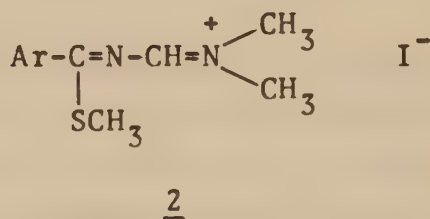
La méthylation des N'-thioaroylformamidines se porte donc sur l'atome de soufre, comme pour les aminopropènethiones :



Les composés 2 ainsi préparés sont rassemblés au tableau III, le tableau IV présente les spectres de RMN.

TABLEAU III

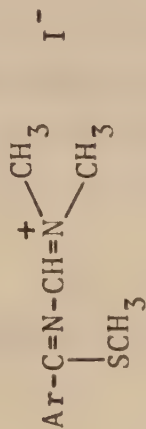
Iodures de N,N-diméthyl N'-méthylthiobenzylidène formamidinium



Composés	Ar	F°C	Rdt %
<u>2a</u>	C_6H_5	178-182	82
<u>2b</u>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	120-123	60
<u>2c</u>	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	107-110	65

TABEAU IV

Spectres de RMN des iodures 2 (solvant CDCl_3)



2

Composés	Ar	INTERPRETATIONS			
		$=\text{N}-\text{CH}=\text{N}^+$	$-\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	SCH_3	Ar
<u>2a</u>	C_6H_5	8,67 (s)	3,64 et 3,74 (2s)	2,76 (s)	7,69 (m)
<u>2b</u>	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	9,02 (s)	3,62 et 3,74 (2s)	2,74 (s)	7,40 et 7,68 (2d) $\Sigma J = 8,5 \text{ Hz}$
<u>2c</u>	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	8,87 (s)	3,60 et 3,80 (2s)	2,70 (s)	7,09 et 7,85 (2d) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$

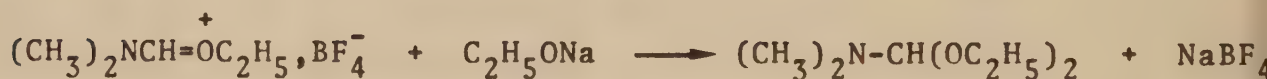
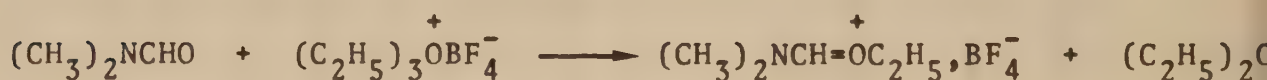
CH_3
2,43
(s)

CH_3
3,91
(s)

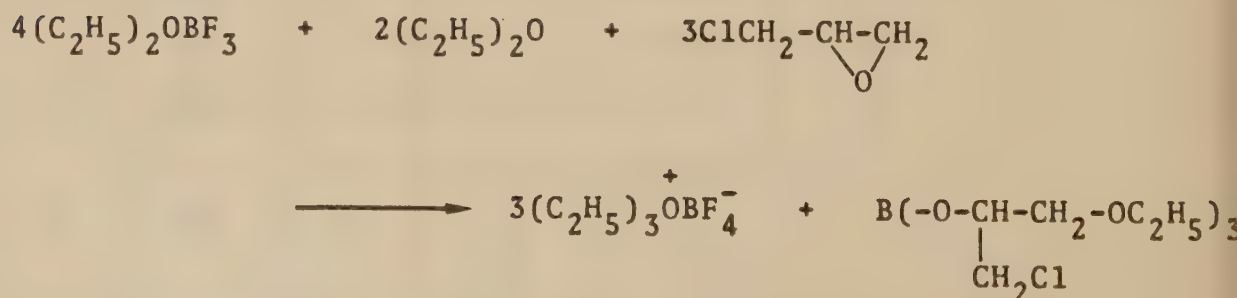
PARTIE EXPERIMENTALE

I - Diéthylacétal de la diméthylformamide

Ce composé est préparé selon les indications de la littérature (62), par action de la diméthylformamide sur le tétrafluoborate de triéthylloxonium :



Le tétrafluoborate de triéthylloxonium est lui-même obtenu par réaction entre le trifluoborate de diéthylloxonium et l'épichlorhydrine (63) :



II - N,N-diméthyl N'-thioaroylformamidines 1

En accord avec la méthode de WEIDINGER (17), ces composés sont préparés de la façon suivante :

A 0,02 mole de thioamide, on ajoute la même quantité du diéthylacétal de la diméthylformamide sans solvant. Le mélange devient rouge instantanément. On chauffe environ 5 mn au bain-marie pour achever la réaction. Par évaporation sous pression réduite, on élimine l'éthanol formé. Le résidu est repris par du benzène et chromatographié sur gel de silice. Après élution par du benzène, on obtient la N,N-diméthyl N'-thioaroylformamidine qui est cristallisée dans l'éther sulfurique.

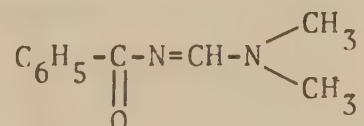
Cristaux rouges.

Le tableau V rassemble les caractéristiques des produits préparés.

III - N,N-diméthyl N'-benzoylformamidine (17)

a) Synthèse directe

Ce composé est préparé en suivant le mode opératoire décrit précédemment, par réaction entre le diéthylacétal de la diméthylformamide et la benzamide :



Cristaux blancs. F° : 74-76°C. Rdt : 82 %.

Analyse : $C_{10}H_{12}N_2O$ Calc. % : C 68,16 H 6,86
Tr. : 68,05 6,77

TABLEAU V

N,N-diméthyl N'-thioaroylformamidines

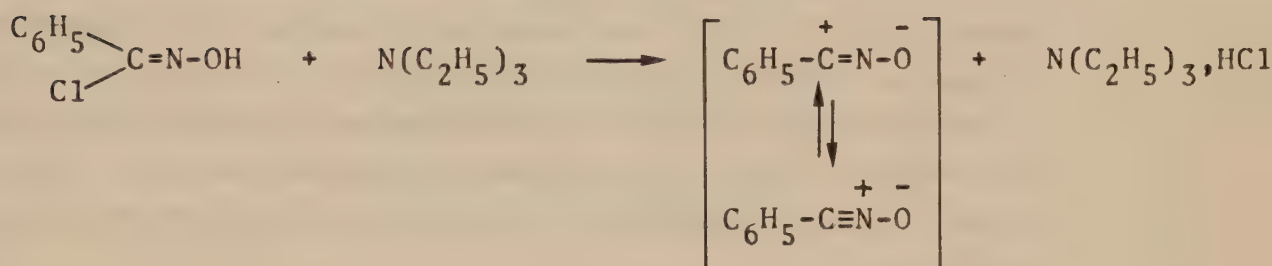


1

Composé	Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
<u>1a</u>	C ₆ H ₅	59-61	81	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ S	: Calc. % : C 62,46 Tr. : 62,45	H 6,29 6,47	N 14,57 14,32
<u>1b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	72-75	72	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ S	: Calc. % : C 64,04 Tr. : 64,01	H 6,84 6,81	S 15,54 15,63
<u>1c</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	109-111	70	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ OS	: Calc. % : C 59,43 Tr. : 59,22	H 6,35 6,57	S 14,42 14,32

b) Conversion de la N,N-diméthyl N'-thiobenzoylformamidine en son homologue oxygéné

L'oxyde de benzonitrile est préparé "in situ" par enlèvement d'acide chlorhydrique au chlorure de benzaldoxime par la triéthylamine :



Le chlorure de benzaldoxime est préparé (64) en faisant passer jusqu'à saturation un courant de chlore dans une solution de 20 g de benzaldoxime (65) dans 120 cm³ de HCl 8 N refroidie à 0°C. Le produit incolore qui cristallise est essoré et utilisé brut.

F° : 42-48°C.

On dissout 1 g de N'-thiobenzoylformamidine et la quantité stoechiométrique de chlorure de benzaldoxime dans 200 cm³ environ d'un mélange benzène-éther sulfurique. On ajoute alors goutte-à-goutte un léger excès de triéthylamine. La solution rouge se décolore progressivement alors qu'un précipité de chlorhydrate de triéthylamine apparaît. Après plusieurs heures de repos, le chlorhydrate est éliminé et le filtrat évaporé. La N,N-diméthyl N'-benzoylformamidine obtenue est cristallisée dans l'éther sulfurique.

F° : 72-75°C.

Le point de fusion du mélange des échantillons des deux provenances ne présente pas de dépression ; il y a identité des spectres de RMN.

IV - Iodures de N,N-diméthyl N'-méthylthiobenzylidène formamidinium 2

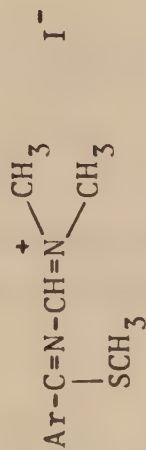
1 g de N,N-diméthyl N'-thioaroylformamidine en suspension dans 20 cm³ d'iodure de méthyle est abandonné à la température ordinaire. Après quelques heures de repos, le précipité se dissout, la solution rouge devient progressivement orangée, tandis qu'apparaît un précipité jaune. On laisse encore reposer une nuit et on ajoute 50 cm³ d'éther sulfurique. Le précipité est essoré et lavé à l'éther sulfurique.

Les essais de cristallisation dans différents solvants ont toujours conduit à la destruction des composés 2.

Les composés ainsi obtenus sont rassemblés au tableau VI.

TABLEAU VI

Iodures de N,N-diméthyl N'-méthylthiobenzylidène formamidiinium



2

Composés	Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
<u>2a</u>	C ₆ H ₅	178-182	82	C ₁₁ H ₁₅ IN ₂ S	: Calc. % : C 39,53 Tr. : 39,57	H 4,52 4,56	N 8,38 8,32
<u>2b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	120-123	60	C ₁₂ H ₁₇ IN ₂ S	: Calc. % : C 41,38 Tr. : 41,32	H 4,92 5,02	S 9,21 9,08
<u>2c</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	107-110	65	C ₁₂ H ₁₇ IN ₂ OS	: Calc. % : C 39,56 Tr. : 39,51	H 4,70 4,66	S 8,80 8,29

CHAPITRE II

AROYL-5 THIAZOLES, 6H-THIAZINE-1,3 ONES-6 ET 6H-THIAZINE-1,3 THIONES-6.

Comme pour les vinylogues de thioamides, nous avons opposé les N'-thioaroylformamidines aux différents réactifs susceptibles de réaliser des condensations 1-4.

Les réactifs de Diels et Alder du type $R-CH=CH-X$ n'ont pas conduit au résultat escompté. La N'-thioaroylformamidine reste inchangée dans les conditions de la réaction.

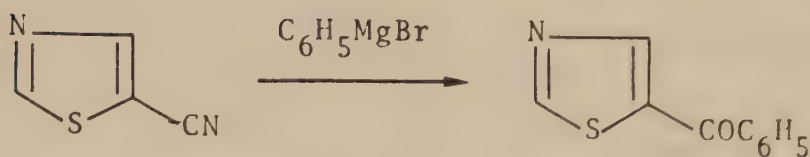
Par contre, les cétones α -bromées et les cétènes donnent bien les cycloadditions attendues.

I - AROYL-5 ARYL-2 THIAZOLES

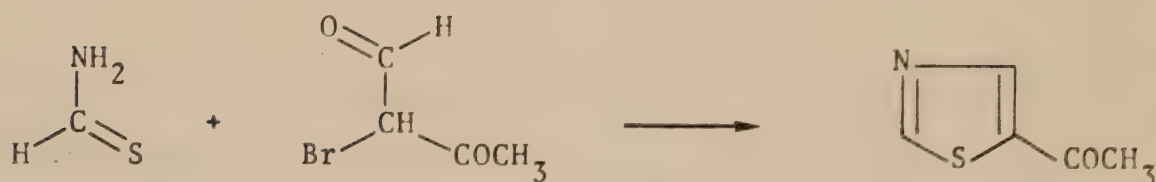
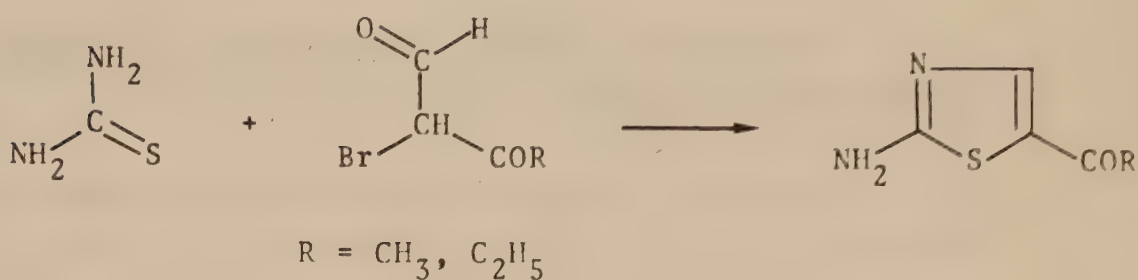
a) Rappels bibliographiques

La littérature renferme quelques références concernant les thiazoles acylés en position 5. Ils peuvent être obtenus :

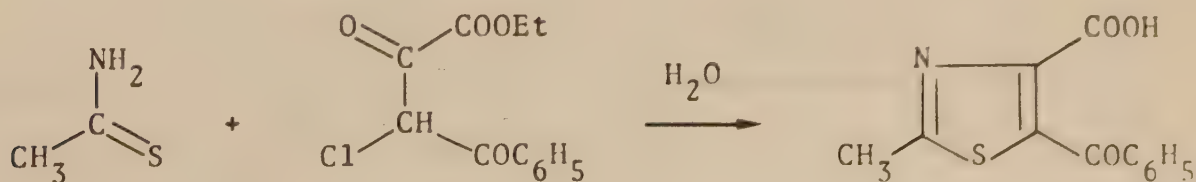
- par action d'un organomagnésien sur le cyano-5 thiazole (66) :



- par action d'un aldéhyde α -bromé β -carbonylé sur la thiourée ou sur la thioformamide (67) :



- par action d'un ester β -chloré α, γ -dicarbonylé sur la thioacétamide (68) :

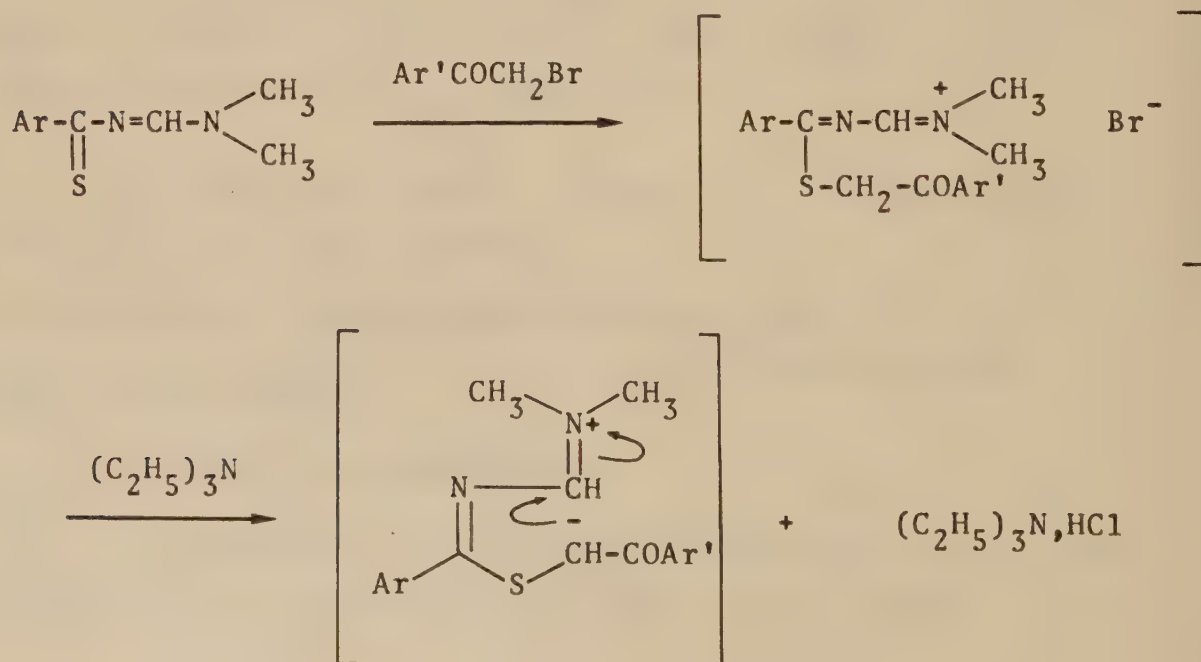


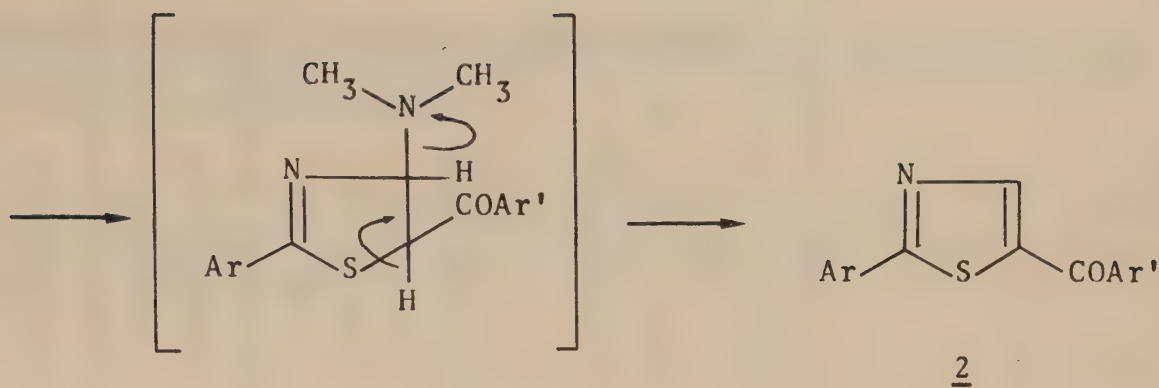
- ou par réaction entre le méthyl-2 thiazolyl lithium et le benzonitrile (69) :



b) Action des cétones α -bromées sur les N,N-diméthyl N'-thioaroylformamidines

L'action du bromure de phénacyle et du bromure de p-bromophénacyle sur les N'-thioaroylformamidines 1 se déroule comme dans le cas des aminopropènethiones. On observe une cycloaddition 1-4 qui conduit après élimination du reste aminé aux aroyl-5 aryl-2 thiazoles 2 :

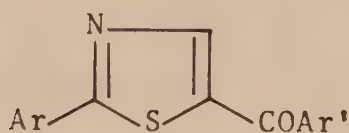




Les composés 2 ainsi préparés figurent au tableau I ; le tableau II rassemble les spectres de RMN.

TABLEAU I

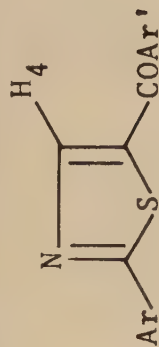
Aroyl-5 aryl-2 thiazoles



Composés	Ar	Ar'	F°C	Rdt %
<u>2a</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	117-119	51
<u>2b</u>	C ₆ H ₅	p-BrC ₆ H ₄	188-190	32
<u>2c</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	139-142	37
<u>2d</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-BrC ₆ H ₄	170-180	63
<u>2e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	113-114	41
<u>2f</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-BrC ₆ H ₄	191-193	26

TABLEAU II

Spectres de RMN des aryl-5 aryl-2 thiazoles



2

Composés	Solvant	Ar	Ar'	INTERPRETATIONS			
				H ₄	Ar'	Ar	CH ₃
<u>2a</u>	C ₂ Cl ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	8,20 (s)	7,42 (m):3H en m et p 7,92 (m):2H en o	7,42 (m):3H en m et p 7,92 (m):2H en o	
<u>2b</u>	CDBr ₃	C ₆ H ₅	p-BrC ₆ H ₄	8,15 (s)	7,65 (quasi s)	7,44 (m):3H en m et p 7,90 (m):2H en o	
<u>2c</u>	CDBr ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	8,24 (s)	7,61 (m):3H en m et p 7,85 (m):2H en o	7,26 et 7,91 (2d) ΣJ = 8 Hz	2,45 (s)
<u>2d</u>	CDBr ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-BrC ₆ H ₄	8,25 (s)	7,77 (quasi s)	7,32 et 7,92 (2d) ΣJ = 8 Hz	2,47 (s)
<u>2e</u>	CDCl ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	8,18 (s)	7,54 (m):3H en m et p 7,87 (m):2H en o	6,94 et 7,94 (2d) ΣJ = 9 Hz	3,84 (s)

II - COMPARAISON ENTRE LA REACTIVITE DES VINYLOGUES DE THIOAMIDES ET CELLE DES N'-THIOAROYLFORMAMIDINES

Nous avons vu que, soumis à l'action du bromure de p-bromophénacyle, les vinylogues de thioamides conduisent aux aryl-2 p-bromobenzoyl-5 thiophènes :



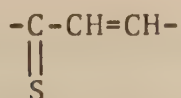
Traitées dans les mêmes conditions, les N'-thioaroylformamidines fournissent les aryl-2 p-bromobenzoyl-5 thiazoles :



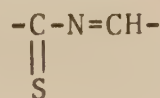
Nous avons pensé pouvoir comparer la réactivité de ces deux types de composés en faisant réagir le bromure de p-bromophénacyle sur un mélange équimoléculaire d'aminopropènethione et de N'-thioaroylformamidine.

Nous avons opéré de la manière suivante.

Pour pouvoir comparer au mieux la réactivité des deux motifs



et

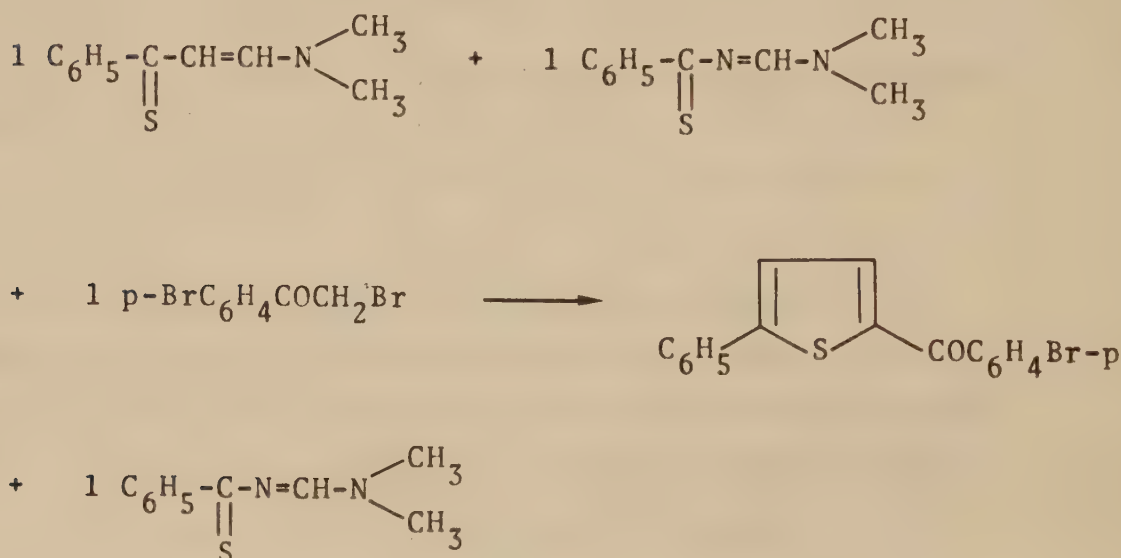


nous avons choisi deux composés comportant les mêmes substituants :



A un mélange contenant 1 équivalent des deux composés, on ajoute 1' α -bromocétone. A la fin de la réaction, les produits obtenus sont séparés par chromatographie sur alumine.

Quand la proportion d' α -bromocétone ajoutée est inférieure ou égale à 1 équivalent, on recueille uniquement le dérivé thiophénique. La N'-thioaroylformamidine reste inchangée dans sa totalité :



Cette réaction montre donc que la réactivité 1-4 des vinylo-gues de thioamides est supérieure à celle des N'-thioaroylformamidines. Ceci était prévisible, si l'on remarque qu'à la même température, les

réactions de cycloaddition demandent toujours un temps plus long pour les N'-thioaroylformamidines que pour les aminopropènethiones.

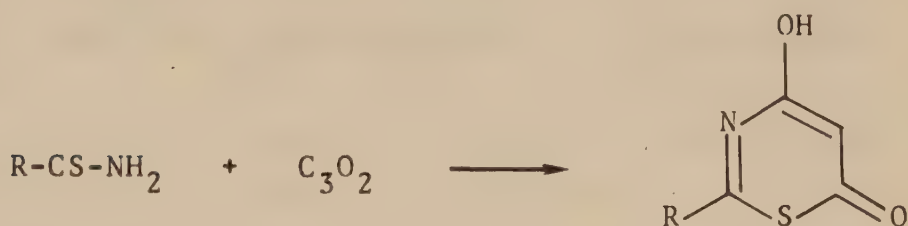
III - ARYL-2 6H-THIAZINE-1,3 ONES-6 et ARYL-2 6H-THIAZINE-1,3 THIONES-6

a) Rappels bibliographiques

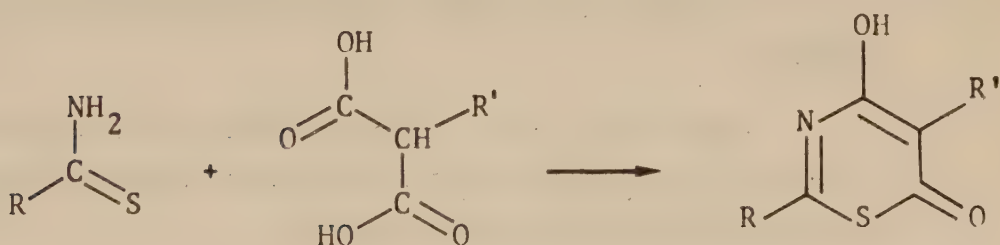
Les composés de structure 6H-thiazine-1,3 one-6 sont assez peu décrits dans la littérature.

Les principaux exemples sont cités par E. ZIEGLER et ses collaborateurs. Ils sont préparés :

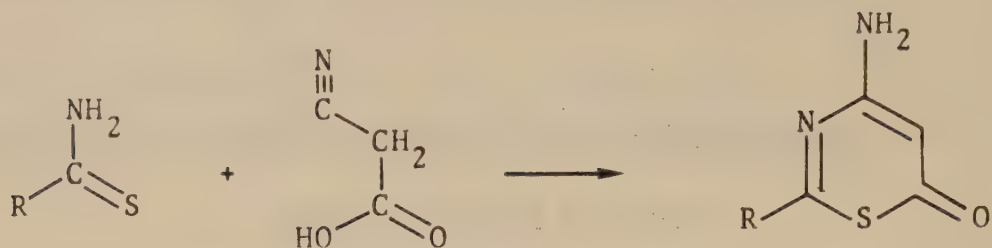
- par action du suboxyde de carbone sur les thioamides (70,71)



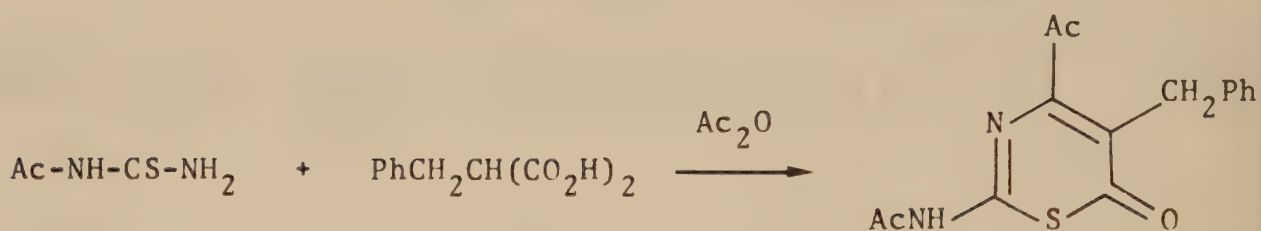
- par action des β -diacides sur les thioamides (72) :



- par action de l'acide cyanacétique sur les thioamides (73) :



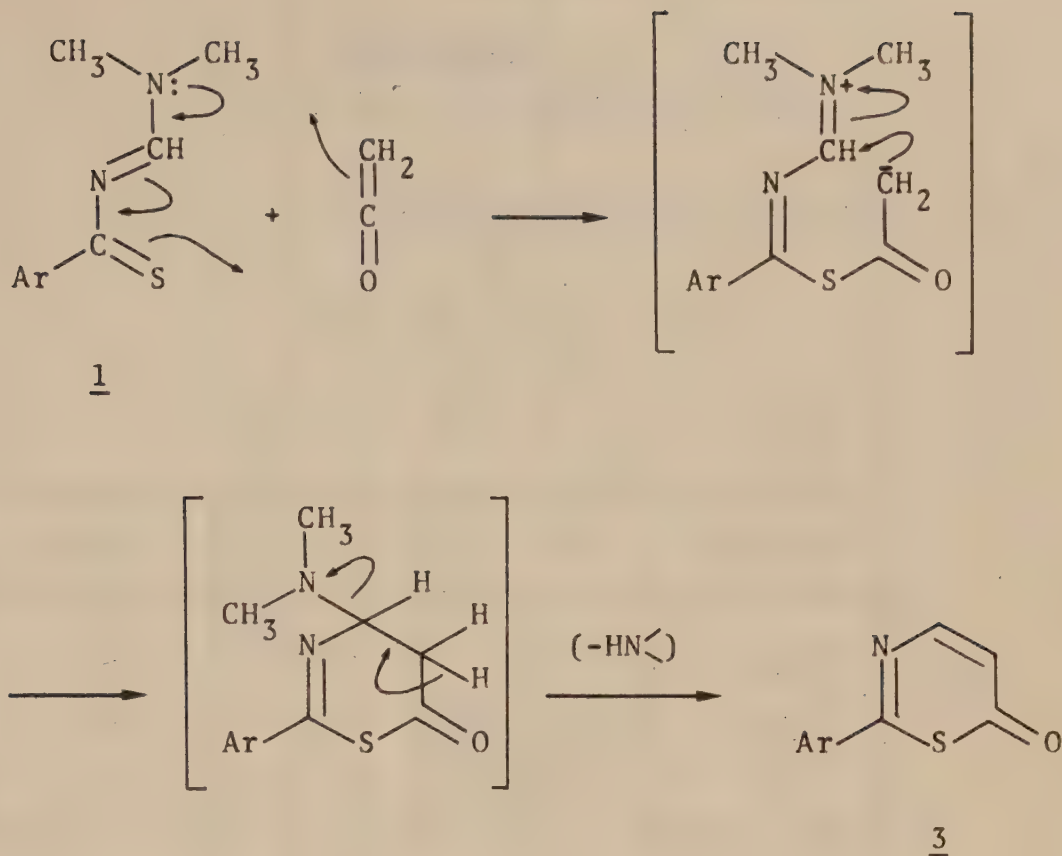
- ou encore par action d'un β -diacide sur l'acétylthiourée (74) :



On voit que les composés décrits comportent toujours au moins un substituant fonctionnel.

b) Action du cétène sur les N,N-diméthyl N'-thioaroylformamides

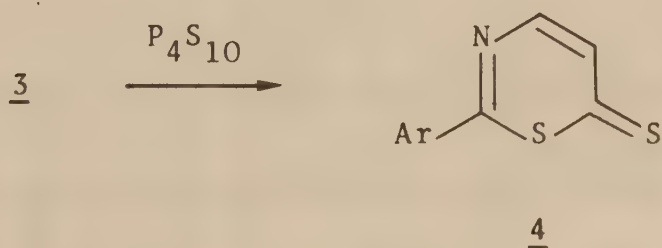
Menée de la même façon que pour les vinylogues de thioamides, l'action du cétène sur les N'-thioaroylformamides 1 conduit aux aryl-2 6H-thiazine-1,3 ones-6 3 :



Le composé intermédiaire n'a pas été isolé, la réaction s'accompagne toujours du départ du reste aminé.

Les composés ainsi préparés sont rassemblés au tableau III. Le tableau V rend compte de l'interprétation des spectres de RMN.

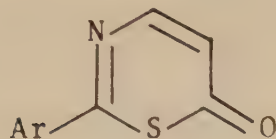
Les composés 3 sont aisément convertis par l'intermédiaire du pentasulfure de phosphore en aryl-2,6-diméthyl-4-thio-1,3,5-triazine-1,3-thiones-6 4 :



Les composés ainsi obtenus figurent au tableau IV, les spectres de RMN sont interprétés au tableau VI.

TABLEAU III

Aryl-2 6H-thiazine-1,3 ones-6

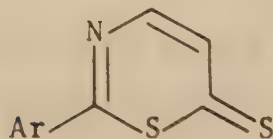


3

Composés	Ar	F°C	Rdt %
<u>3a</u>	C ₆ H ₅	69-71	40
<u>3b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	103-104	40
<u>3c</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	141-143	36

TABLEAU IV

Aryl-2 6H-thiazine-1,3 thiones-6

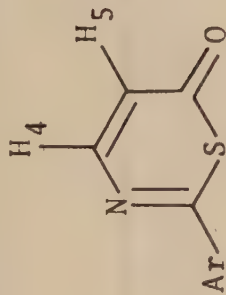


4

Composés	Ar	F°C	Rdt %
<u>4a</u>	C ₆ H ₅	118-120	43
<u>4b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	130-132	53
<u>4c</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	122-123	77

TABLEAU V

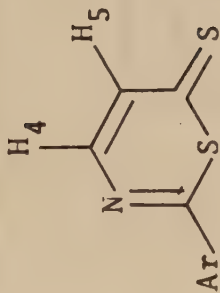
Spectres de RMN des aryl-2 6H-thiazine-1,3 ones-6



3

Composés	Solvant	Ar	INTERPRETATIONS			
			H ₄	H ₅	Ar	CH ₃
<u>3a</u>	CDBr ₃	C ₆ H ₅	8,27 (d) J ₄₋₅ =8 Hz	6,22 (d) J ₅₋₄ =8 Hz	7,52 (m):3H en m et p 7,98 (m):2H en o	
<u>3b</u>	CDCl ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	8,20 (d) J ₄₋₅ =8 Hz	6,13 (d) J ₅₋₄ =8 Hz	7,26 et 7,88 (2d) ΣJ=8 Hz	2,42 (s)
<u>3c</u>	CDCl ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	8,20 (d) J ₄₋₅ =8 Hz	6,10 (d) J ₅₋₄ =8 Hz	6,97 et 7,98 (2d) ΣJ=9 Hz	3,88 (s)

Spectres de RMN des aryl-2 6H-thiazine-1,3 thiones-6 (Solvant CDCl_3)

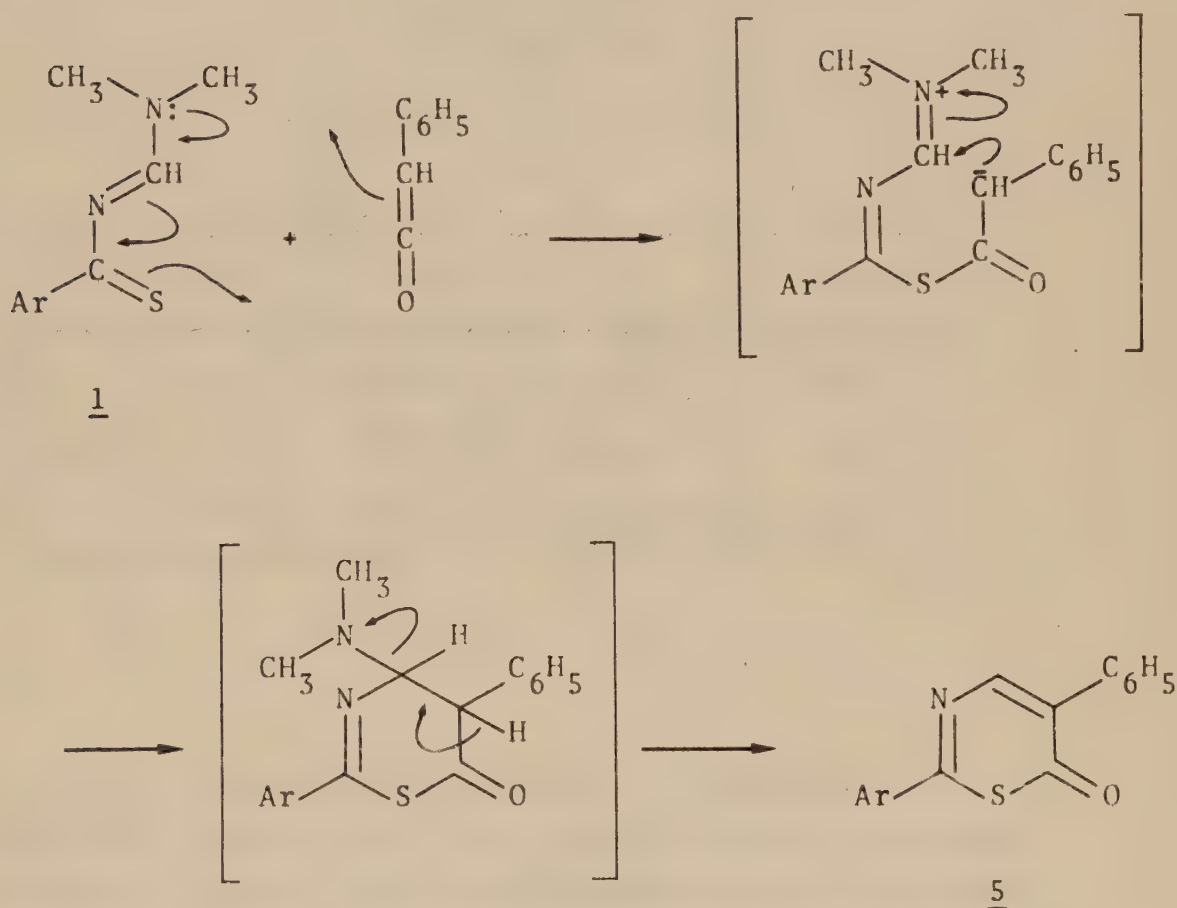


4

Composés	Ar	INTERPRETATIONS			
		H ₄	H ₅	Ar	CH ₃
<u>4a</u>	C ₆ H ₅	7,88 (d) J ₄₋₅ =7,4 Hz	6,92 (d) J ₅₋₄ =7,4 Hz	7,50 (m):3H en m et p 7,97 (m):2H en o	
<u>4b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	7,85 (d) J ₄₋₅ =7,4 Hz	6,90 (d) J ₅₋₄ =7,4 Hz	7,27 et 7,86 (2d) ΣJ = 8,5 Hz	2,42 (s)
<u>4c</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	7,82 (d) J ₄₋₅ =7,4 Hz	6,88 (d) J ₅₋₄ =7,4 Hz	6,95 et 7,95 (2d) ΣJ = 9 Hz	3,86 (s)

IV - ACTION DU PHÉNYLCÉTÈNE : DIARYL-2,5 6H-THIAZINE-1,3 ONES-6

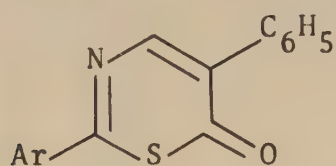
Par un mécanisme analogue à celui décrit précédemment, l'action du phénylcétène sur les N'-thioaroylformamidines conduit aux diaryl-2,5 6H-thiazine-1,3 ones-6 5 :



Les tableaux VII et VIII rassemblent les produits obtenus et leurs spectres de RMN.

TABLEAU VII

Aryl-2 phényl-5 6H-thiazine-1,3 ones-6

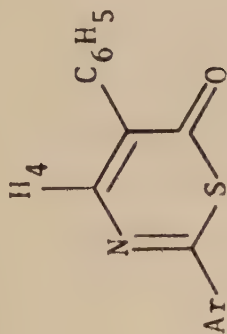


5

Composés	Ar	F°C	Rdt %
<u>5a</u>	C ₆ H ₅	194-195	22
<u>5b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	200-201	18
<u>5c</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	181-183	15

L'interprétation des spectres de RMN des composés 3 est facilitée si on les compare à ceux des composés 5. En effet, la substitution par un phényle en position 5 du cycle thiazinique supprime le signal situé entre 6,10 et 6,22 10⁻⁶. Ce signal peut donc être attribué au proton en position 5 des composés 3.

Spectres de RMN des aryl-2 phényl-5 6H-thiazine-1,3 ones-6



5

Composés	Solvant	Ar	INTERPRETATIONS			
			H ₄	C ₆ H ₅	Ar	CH ₃
<u>5a</u>	CDBr ₃	C ₆ H ₅	8,38 (s)	7,53 (m):3H en m et p 8,01 (m):2H en o	7,53 (m):3H en m et p 8,01 (m):2H en o	
<u>5b</u>	CDBr ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	8,35 (s)	7,48 (m)	7,30 et 7,88 (2d) ΣJ = 8,5 Hz	2,47 (s)
<u>5c</u>	CDCl ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	8,33 (s)	7,47 (m)	6,99 et 8,02 (2d) ΣJ = 9 Hz	3,88 (s)

L'étude des propriétés des N'-thioaroylformamidines entreprise dans cette partie de notre travail doit pouvoir donner lieu à des développements ultérieurs. Nous nous attacherons en particulier à préparer d'autres composés de ce type comportant un motif aminé différent de diméthylamino. En effet, la réactivité des vinylogues de thioamides dépend pour une part importante de la nature du groupement aminé. Nous espérons observer le même phénomène pour les N'-thioaroylformamidines, ce qui devrait nous permettre d'étendre le champ de leurs réactions.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Aroyl-5 aryl-2 thiazoles 2

A une solution benzénique contenant 0,0052 mole de N'-thioaroylformamidine et la même quantité d' α -bromocétone, on ajoute un excès de triéthylamine. Le mélange est agité à la température ambiante pendant 3 heures. Le bromhydrate de triéthylamine formé est éliminé et le filtrat est évaporé. L'aroyl-5 aryl-2 thiazole obtenu est cristallisé plusieurs fois dans un mélange benzène-éthanol.

Cristaux blancs.

Le tableau IX rassemble les produits préparés.

II - Réaction entre le bromure de p-bromophénacyle et le mélange diméthyl-amino-3 phényl-1 propène-2 thione-1.N,N-diméthyl N'thiobenzoyl-formamidine

A une solution benzénique (100 cm^3) contenant 0,00157 mole d'aminopropènethione et autant de N'-thiobenzoylformamidine, on ajoute 0,00157 mole de bromure de p-bromophénacyle et un excès de triéthylamine. Après une heure d'agitation à la température ordinaire, le bromhydrate de triéthylamine formé est éliminé,

le filtrat est évaporé et le résidu chromatographié sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau.

La première fraction de chromatographie, éluee par du benzène, contient 160 mg de p-bromobenzoyl-2 phényl-5 thiophène (Rdt : 30 %).

Dans la deuxième fraction, éluee également par du benzène, on retrouve la totalité de la N'-thiobenzoylformamidine de départ.

On peut noter que cette réaction effectuée sur une aminopropènethione comportant un motif aminé diméthylamino ne donne pas de bons rendements, comme nous l'avions déjà signalé. Cependant, nous étions obligé de choisir ce type de vinylogue pour pouvoir comparer de façon significative avec les N'-thioaroyl-formamidines dont nous disposions.

III - Aryl-2 6H-thiazine-1,3 ones-6 3

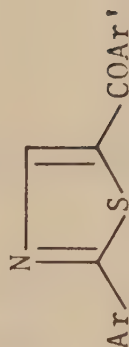
Le cétène barbote dans une solution de 0,01 mole de N'-thioaroylformamidine dans 100 cm³ d'acétone. La coloration rouge initiale disparaît après environ 2 heures. Le solvant est évaporé et le résidu est chromatographié sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau. L'aryl-2 6H-thiazine-1,3 one-6 obtenue après élution par du benzène est cristallisée dans un mélange benzène-éthanol.

Cristaux jaune clair.

Le tableau X rassemble les produits obtenus.

TAB^{LEAU} IX

Aroyl-5 aryl-2 thiazoles

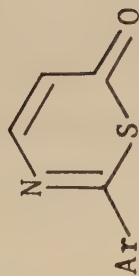


2

Composés	Ar	Ar'	F°C	Rdt %	Analyse			
<u>2a</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	117-119	51	C ₁₆ H ₁₁ NOS	: Calc. % : C 72,43 : Tr. : 72,59	H 4,18 4,19	S 12,09 11,97
<u>2b</u>	C ₆ H ₅	p-BrC ₆ H ₄	188-190	32	C ₁₆ H ₁₀ BrNOS	: Calc. % : C 55,82 : Tr. : 55,59	H 2,93 3,00	S 9,32 9,21
<u>2c</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	139-142	37	C ₁₇ H ₁₃ NOS	: Calc. % : C 73,09 : Tr. : 73,20	H 4,69 4,56	S 11,48 11,42
<u>2d</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-BrC ₆ H ₄	178-180	63	C ₁₇ H ₁₂ BrNOS	: Calc. % : C 56,99 : Tr. : 57,13	H 3,38 3,39	S 8,95 9,04
<u>2e</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	113-114	41	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂ S	: Calc. % : C 69,13 : Tr. : 69,37	H 4,44 4,48	S 10,86 10,91
<u>2f</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-BrC ₆ H ₄	191-193	26	C ₁₇ H ₁₂ BrNO ₂ S	: Calc. % : C 54,55 : Tr. : 54,67	H 3,23 3,43	S 8,57 8,45

TABLEAU X

Aryl-2 6H-thiazine-1,3 ones-6



3

Composés	Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
<u>3a</u>	C ₆ H ₅	69-71	40	C ₁₀ H ₇ NOS	: Calc. % : C 63,47 Tr. : 63,17	H 3,73 3,67	S 16,95 16,88
<u>3b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	103-104	40	C ₁₁ H ₉ NOS	: Calc. % : C 65,00 Tr. : 64,91	H 4,46 4,54	S 15,78 15,78
<u>3c</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	141-143	36	C ₁₁ H ₉ NO ₂ S	: Calc. % : C 60,25 Tr. : 60,17	H 4,14 4,10	S 14,63 14,87

IV - Aryl-2 6H-thiazine-1,3 thiones-6 4

Une solution de 0,05 mole de composé 3 et de 2 g de pentasulfure de phosphore dans 50 cm³ de benzène est chauffée 2 heures sous reflux. La solution rouge obtenue est filtrée à chaud. Le filtrat est lavé plusieurs fois à l'eau, séché et évaporé. Le résidu est purifié par chromatographie sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau. L'aryl-2 6H-thiazine-1,3 thione-6 obtenue est cristallisée dans un mélange benzène-éthanol.

Cristaux rouges.

Le tableau XI rassemble les composés obtenus.

V - Aryl-2 phényl-5 6H-thiazine-1,3 ones-6 5

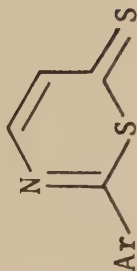
A une solution benzénique (100 cm³) de 0,01 mole de N'-thioaroylformamidine contenant un excès de triéthylamine, on ajoute goutte-à-goutte 0,01 mole de chlorure de phénylacétyle. Après environ 1 heure d'agitation à la température ordinaire, la solution s'est décolorée. On élimine alors le chlorhydrate de triéthylamine formé. Le filtrat est évaporé et le résidu est chromatographié sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau. L'aryl-2 phényl-5 6H-thiazine-1,3 one-6 5 obtenue après élution par du benzène, est cristallisée dans un mélange benzène-éthanol.

Cristaux jaune clair.

Le tableau XII rassemble les produits obtenus.

TABIEAU XI

Aryl-2 6H-thiazine-1,3 thiones-6

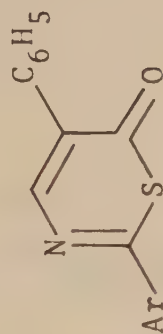


4

Composés	Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
<u>4a</u>	C ₆ H ₅	118-120	43	C ₁₀ H ₇ NS ₂	: Calc. % : C 58,50 Tr. : 58,43	H 3,44 3,63	S 31,24 31,07
<u>4b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	130-132	53	C ₁₁ H ₉ NS ₂	: Calc. % : C 60,24 Tr. : 60,61	H 4,14 4,13	S 29,24 28,86
<u>4c</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	122-123	77	C ₁₁ H ₉ NOS ₂	: Calc. % : C 56,14 Tr. : 56,18	H 3,86 3,67	S 27,25 27,29

TABLEAU XII

Aryl-2 phényl-5 6H-thiazine-1,3 ones-6



5

Composés	Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
<u>5a</u>	C ₆ H ₅	194-195	22	C ₁₆ H ₁₁ NOS	: Calc. % : C 72,43 Tr. : 72,26	H 4,18 4,21	S 12,09 12,12
<u>5b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	200-201	18	C ₁₇ H ₁₃ NOS	: Calc. % : C 73,09 Tr. : 72,28	H 4,69 4,68	S 11,48 11,43
<u>5c</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	181-183	15	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂ S	: Calc. % : C 69,13 Tr. : 69,14	H 4,44 4,42	S 10,86 10,74

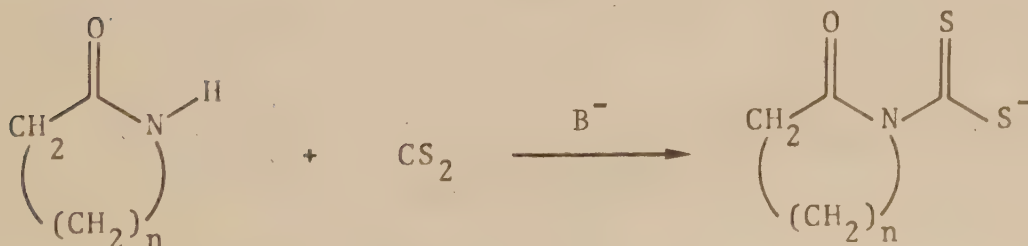
TROISIEME PARTIE

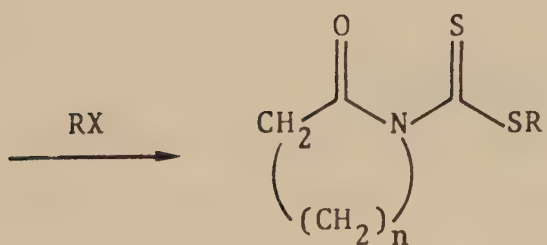
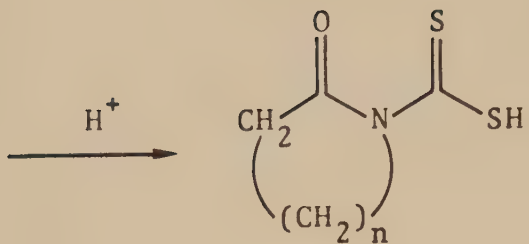
COMPOSES HETEROCYCLIQUES OBTENUS PAR CONDENSATION
DU SULFURE DE CARBONE SUR LES LACTAMES.

Dans la première partie de ce travail, nous étudions la condensation du sulfure de carbone, en milieu alcalin, sur le carbone en α du carbonyle et (ou) sur l'azote des lactames : pyrrolidinone-2 et caprolactame.

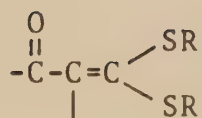
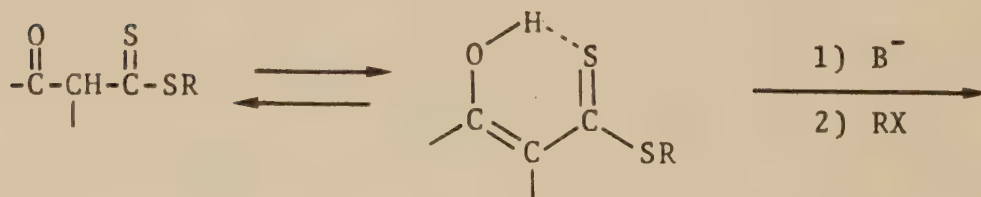
La littérature renferme un très grand nombre de références concernant les acides dithiocarbamiques et leurs dérivés (75,76). Ces composés possèdent des propriétés intéressantes et se prêtent à des applications variées (fongicides, insecticides, etc...).

Nous nous sommes attaché dans cette partie de notre travail à réaliser la condensation du sulfure de carbone sur les lactames. Cette réaction pouvait nous conduire à des acides dithiocarbamiques, puis, après alkylation, à des dithiocarbamates intéressants :





D'autre part, il est bien connu que le sulfure de carbone se condense sur les carbanions en α d'un groupement carbonyle conduisant après monoalkylation à un dithioester β -carbonylé (généralement stabilisé sous forme énolique) ou après dialkylation à une bis-(alkylthio) propénone (77,78) :



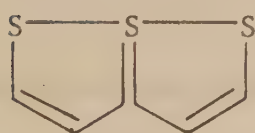
Les lactames présentent donc a priori deux centres d'attaque possibles pour le sulfure de carbone.

Les lactames étudiés dans ces conditions sont :

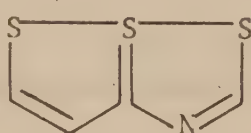
- la pyrrolidinone-2 (79)

- le caprolactame

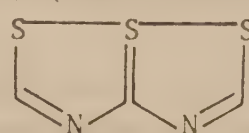
Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons tiré profit de la double condensation du sulfure de carbone sur les lactames pour synthétiser des squelettes aza-3 trithiapentaléniques :



trithiapentalène



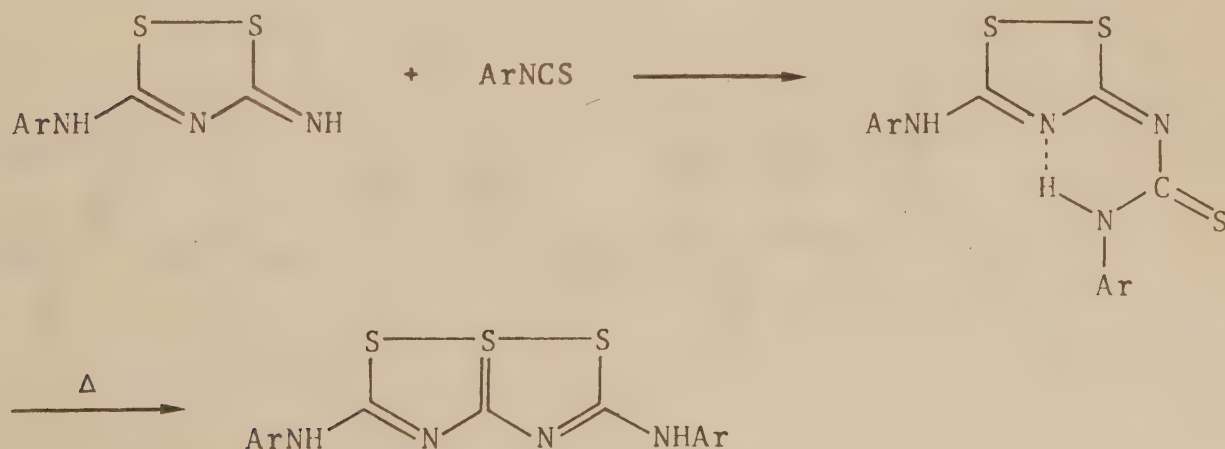
aza-3
trithiapentalène



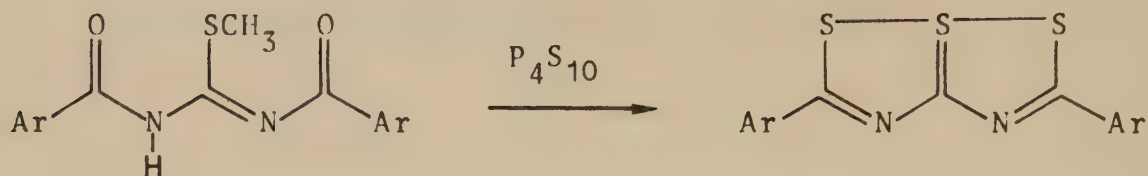
diaza-3,4
trithiapentalène

La rigidité de nos modèles en fait de bons précurseurs de tels hétérocycles. Les trithia-1,6,6a S^{IV} pentalènes ont été abondamment décrits (80). Rappelons brièvement les modes d'obtention des diaza et des monoazatrithiapentalènes.

Les diazatrithiapentalènes sont obtenus selon BEHRINGER (81) par action des arylisothiocyanates sur les dithiazoles :



ou par sulfuration, par P_4S_{10} , des N,N'-diaroyl S-méthylthiourées (82):

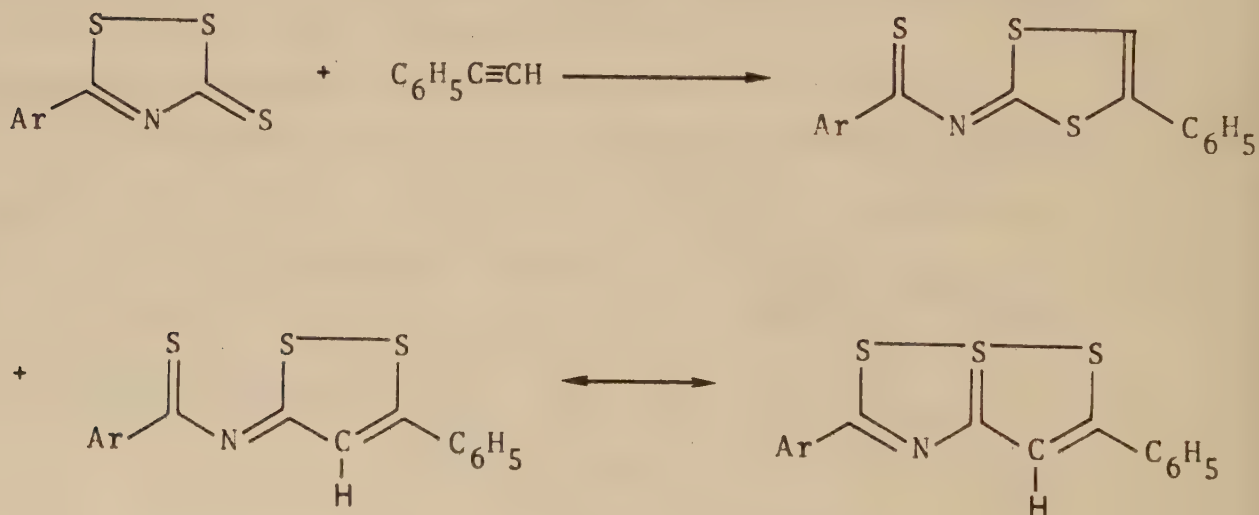


Ces composés présentent bien la structure trithiapentalénique (les trois atomes de soufre alignés) comme le montrent leur spectre de résonance électronique (83) et la détermination de leur structure cristalline (84).

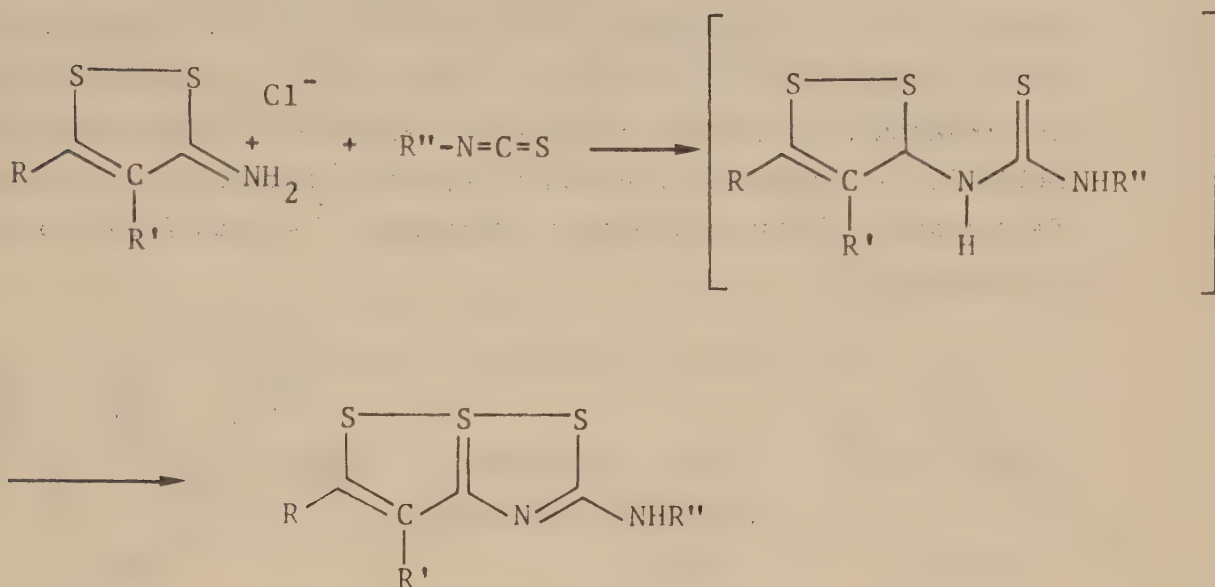
La littérature fournit peu de renseignements sur les aza-3-trithiapentalènes.

Ils sont accessibles :

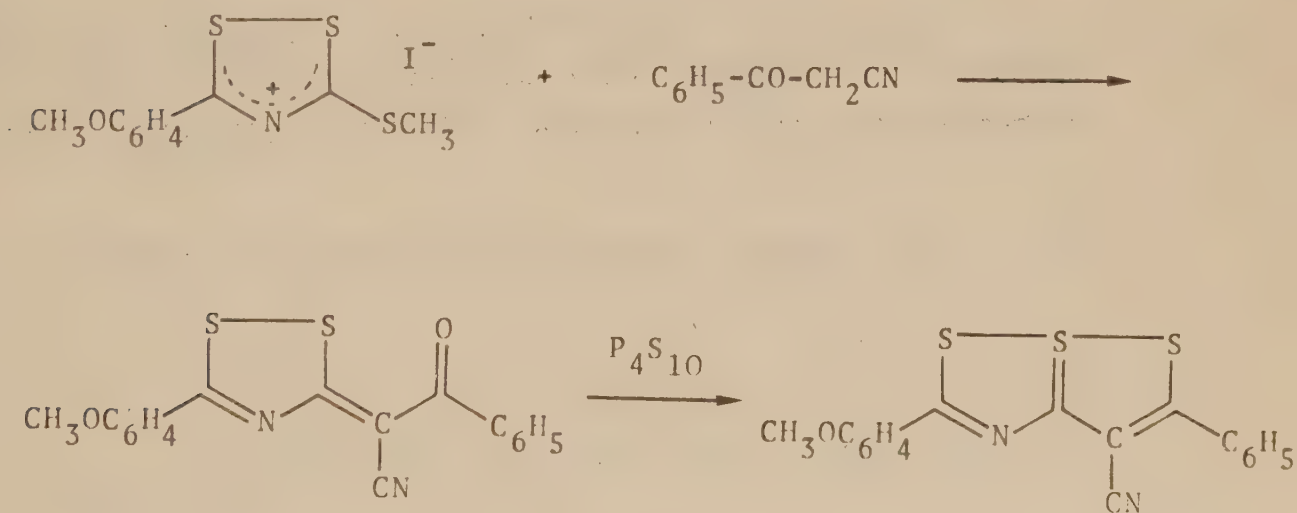
- par action du phénylacétylène sur les dithiazole-1,2,4-thiones-3 (85):



- par condensation des isothiocyanates sur les sels de dithiole-1,2 iminium-3 (86) :

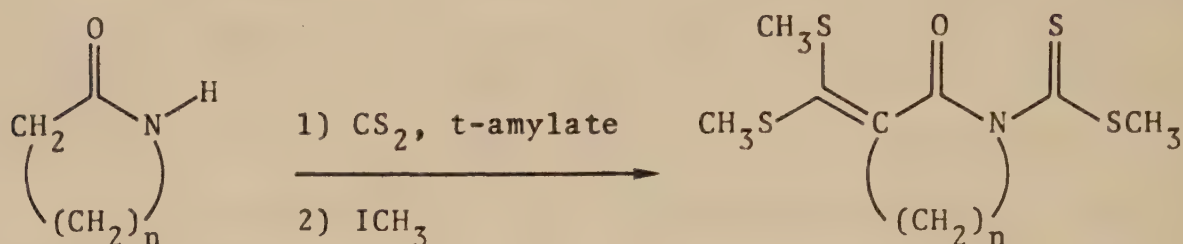


- ou par action du cyanure de phényl sur les iodures de méthylthio-3 dithiazole-1,2,4 ylium (81) :



I - CONDENSATION DU SULFURE DE CARBONE SUR LES LACTAMES

La réaction est menée en présence d'amylate tertiaire de sodium. Quelles que soient les proportions relatives des réactifs mis en présence et les conditions opératoires, on observe toujours la condensation de deux molécules de sulfure de carbone sur une molécule de lactame, qui conduit, après méthylation à des composés de structure [bis (méthylthio) méthylène] -3 oxo-2 carbodithioate-1 de méthyle 2 :



n=2 1a

n=4 1b

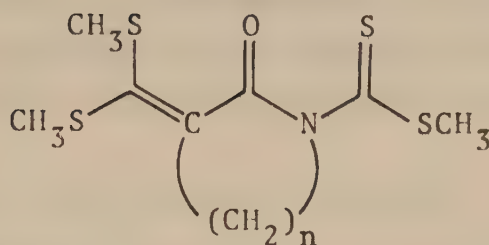
n=2 2a

n=4 2b

Il ne nous a jamais été possible de préparer directement un composé correspondant à une condensation sélective du sulfure de carbone soit sur le méthylène, soit sur le groupement >N-H .

Les composés 2 ainsi préparés figurent au tableau I.

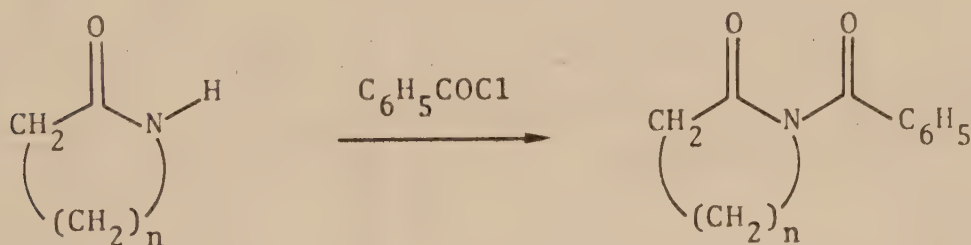
TABLEAU I



2

Composés	n	F°C	Rdt %
<u>2a</u>	2	117	25
<u>2b</u>	4	54-56	59

Pour tenter d'éviter cette double condensation, nous avons pensé bloquer la fonction >N-H par un groupement benzoyle, avant de réaliser la condensation (87,88) :



n=2 1a

n=4 1b

n=2 3a

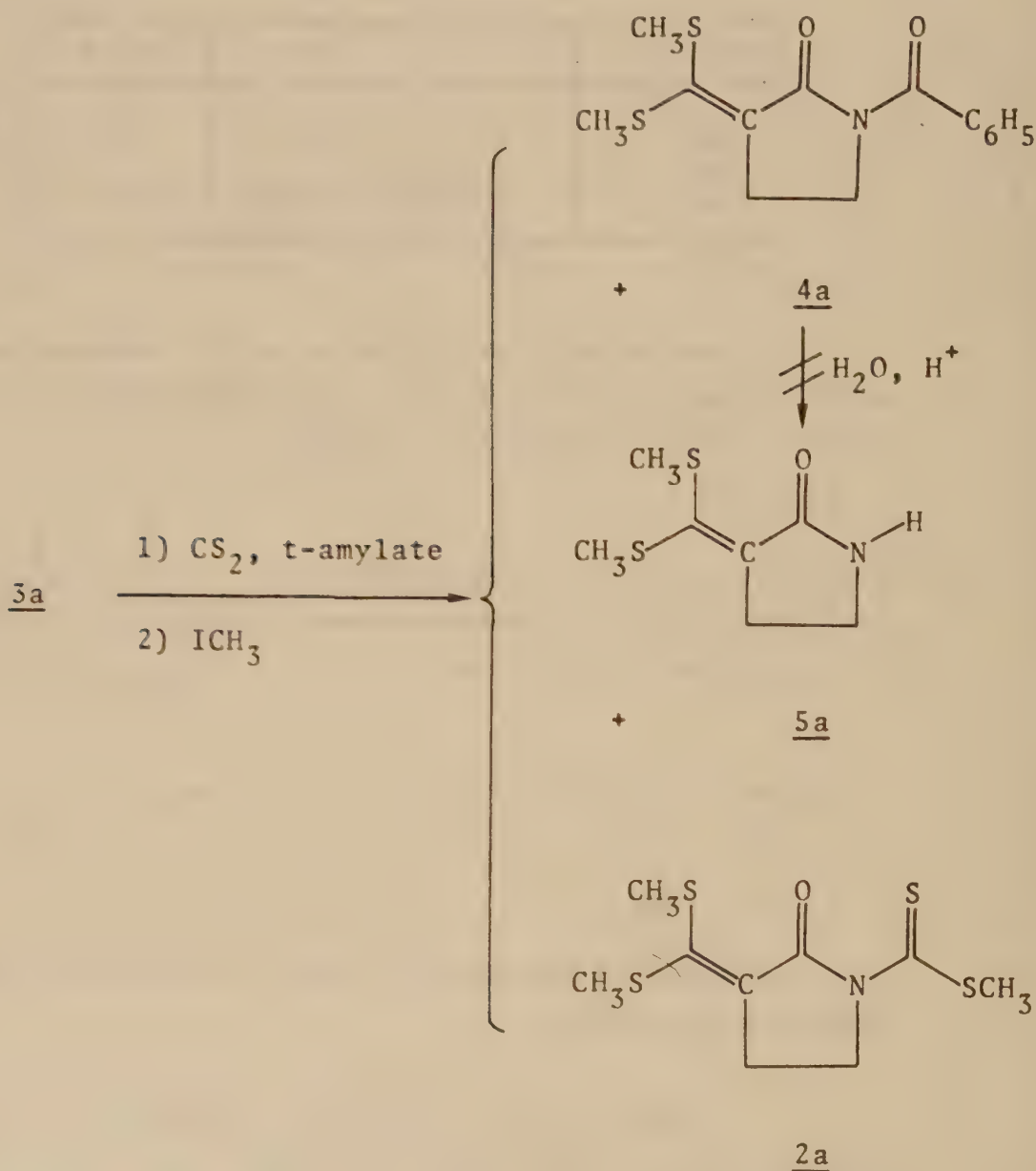
n=4 3b

Suivant le lactame utilisé, cette méthode conduit à des résultats différents.

- Pour $n = 2$, la réaction de condensation du sulfure de carbone sur la N-benzoyl pyrrolidinone-2 3a, conduit principalement, après méthylation, à la benzoyl-1 [bis(méthylthio) méthylène] -3 pyrrolidinone-2 4a attendue. On obtient dans la même préparation

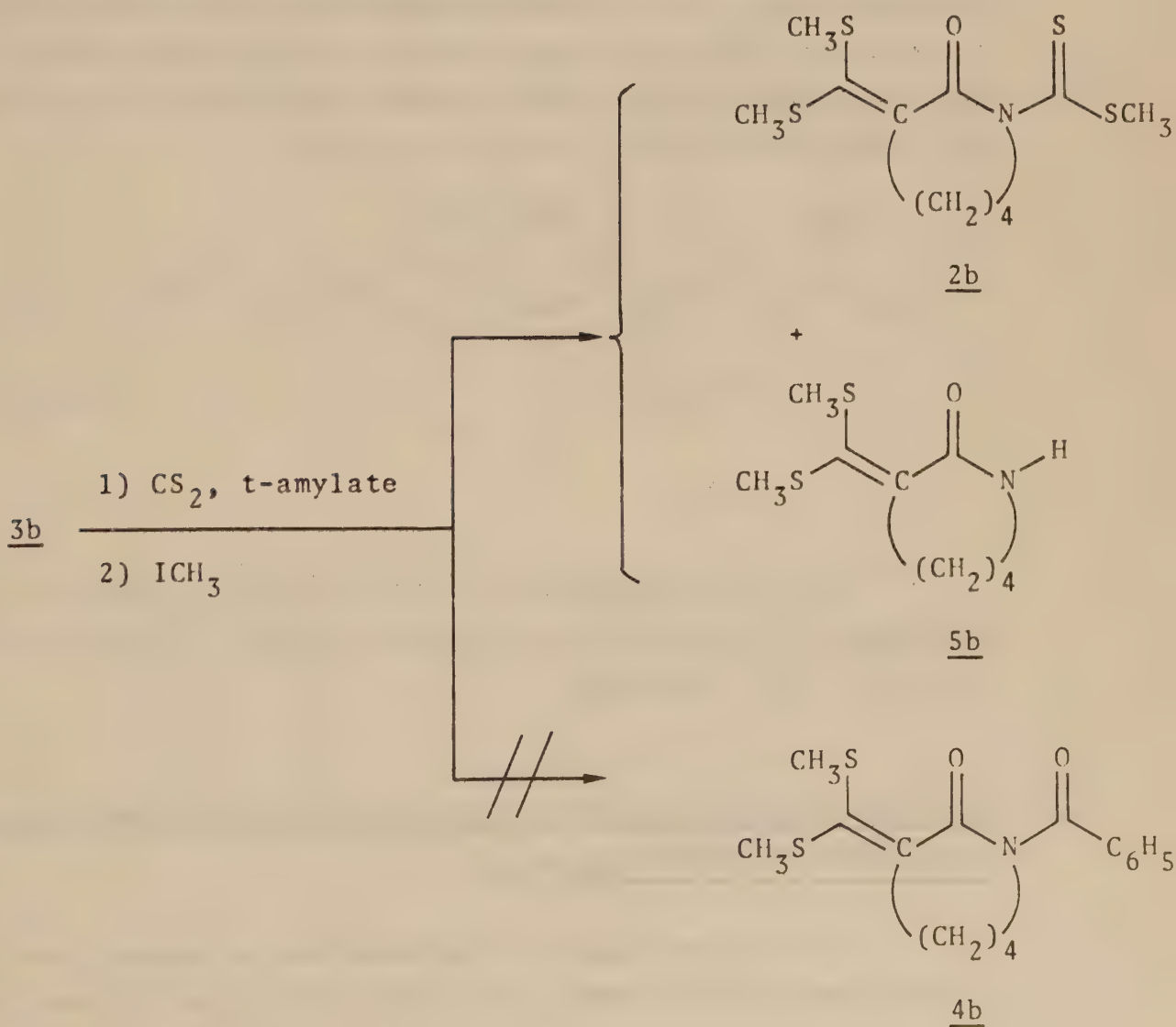
une faible proportion de [bis(méthylthio) méthylène]-3 pyrrolidinone 5a correspondant à une débenzoylation dans les conditions de la réaction, et une certaine quantité de composé 2a correspondant à la substitution du groupement benzoyle par le sulfure de carbone.

Il n'a pas été possible d'hydrolyser le composé 4a, l'huile obtenue semble correspondre à une ouverture du cycle pyrrolidinique.



6. Jusqu'à présent cette méthode est la seule voie d'accès au composé 5a correspondant à la condensation d'une seule molécule de sulfure de carbone. Les rendements en composé 5a sont de l'ordre de 10 %.

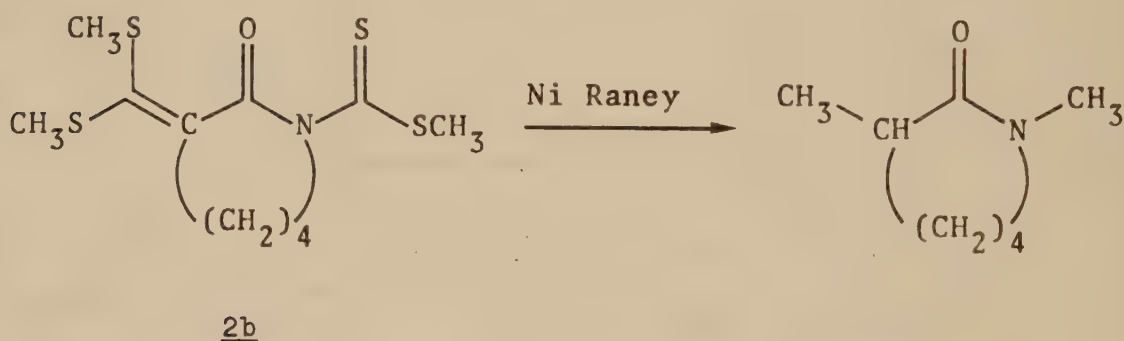
- Pour $n = 4$, quand on condense le sulfure de carbone sur le N-benzoyl caprolactame 3b, on isole uniquement les composés 2b et 5b homologues de 2a et 5a:



Nous n'observons pas la formation de 4b, il y a toujours débenzoylation dans les conditions de la réaction.

L'aptitude du N-benzoyl caprolactame à perdre son groupement benzoyle est bien connue, certains auteurs ont mis à profit cette propriété en utilisant le N-benzoyl caprolactame comme agent de benzylation et comme catalyseur dans la polymérisation anionique du caprolactame, pour conduire à de hauts polymères (89,90,91) .

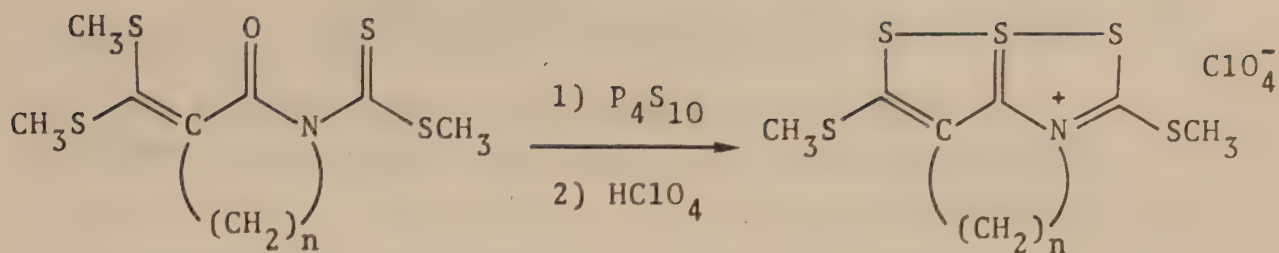
Dans ce cas, nous avons eu accès au composé débenzoylé 5b par une autre méthode : désulfuration du dérivé triméthylé 2b par le nickel de Raney W_2 (92). Cette opération a été tentée pour confirmer la structure de 2b. En opérant avec du nickel de Raney désactivé par ébullition dans l'acétone afin de préserver la fonction carbonyle, nous espérons observer la réaction suivante :



Mais quelle que soit l'activité du nickel utilisé, la désulfuration est partielle et conduit toujours au composé 5b avec de très faibles rendements.

II - ACTION DU PENTASULFURE DE PHOSPHORE ET DE L'ACIDE PERCHLORIQUE SUR LES DERIVES TRIMETHYLES 2a et 2b

L'action successive du pentasulfure de phosphore et de l'acide perchlorique conduit aux perchlorates 6a et 6b ci-après :



$n=2$ 2a

$n=2$ 6a

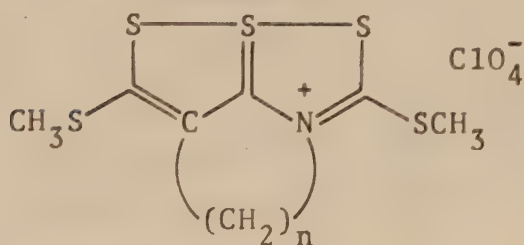
$n=4$ 2b

$n=4$ 6b

Les spectres de RMN et les analyses centésimales sont en accord avec les structures proposées.

Les composés ainsi préparés sont rassemblés au tableau II.

TABLEAU II



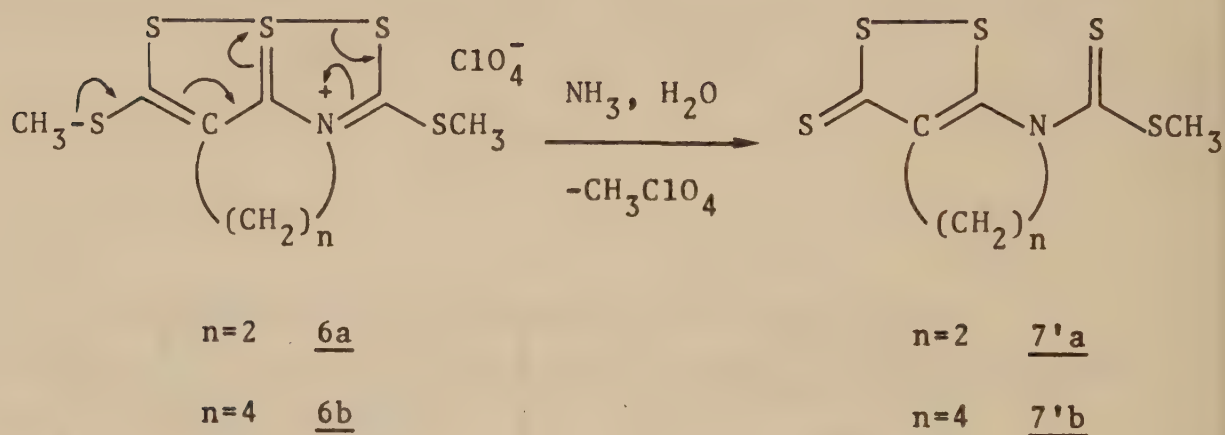
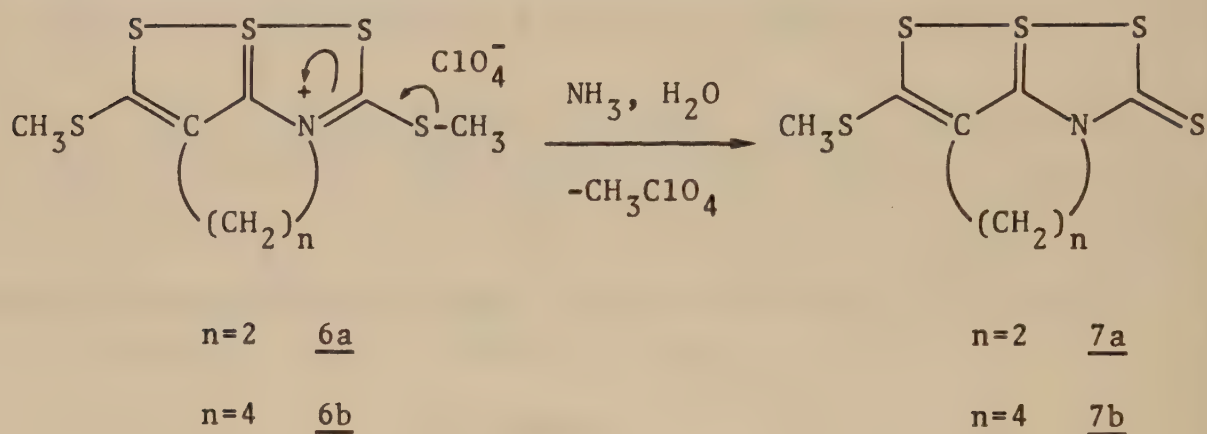
6

Composés	n	F° C	Rdt %
<u>6a</u>	2	270	60
<u>6b</u>	4	190-193	41

III - ACTION DE L'AMMONIAC SUR LES PERCHLORATES 6

L'action de l'ammoniac sur les sels 6a et 6b provoque l'élimination de CH_3ClO_4 ainsi qu'en témoignent les analyses centésimales.

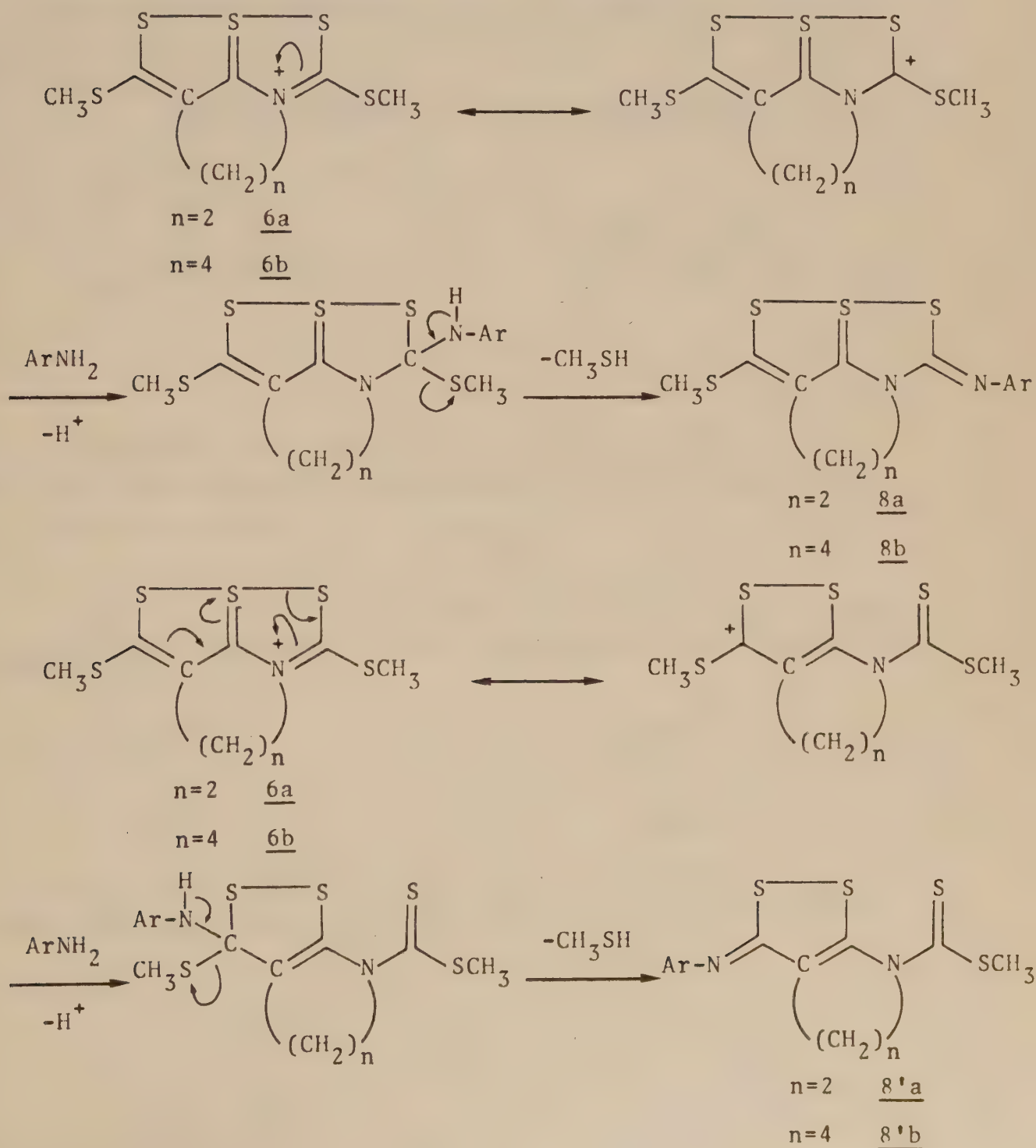
Deux structures 7 ou 7' sont a priori possibles :



Nous étudierons dans la dernière partie de ce chapitre la possibilité de lever cette indétermination.

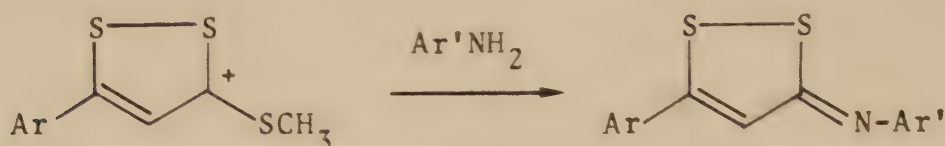
IV - ACTION DES ARYLAMINES SUR LES PERCHLORATES 6

Les arylamines réagissent sur les perchlorates 6, fournissant des composés jaunes bien cristallisés. Nous retrouvons ici l'indétermination rencontrée pour les composés 7 ou 7'. Suivant que l'attaque nucléophile de l'amine se porte sur le carbone 2 ou sur le carbone 5, nous sommes alors conduit aux composés 8 ou 8' :

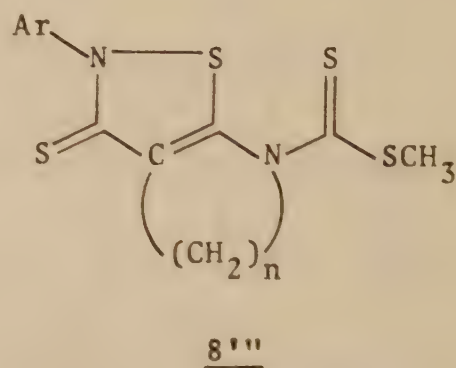
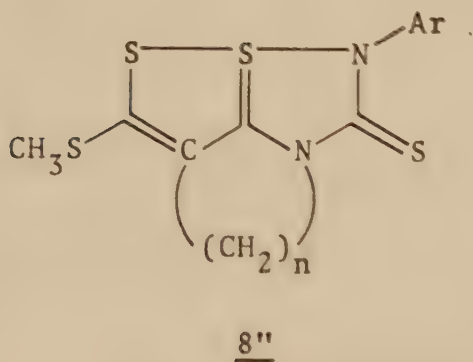


L'observation des spectres de RMN ne permet pas de choisir entre les structures 8 et 8'.

La présence d'un groupement arylimino paraît bien établie. L'allure des signaux de RMN correspondants (spectres bien étalés, inexistence de deux multiplets 2H et 3H nettement séparés que l'on rencontre par exemple avec le groupe phényle relié à un azote trigonal libre de contrainte stérique) est tout à fait comparable à celle des imines obtenues par action des arylamines sur les sels d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium (57,93,94).



Pour la structure de 8, on peut donc éliminer les formes 8'' et 8''' suivantes qui a priori étaient également possibles :

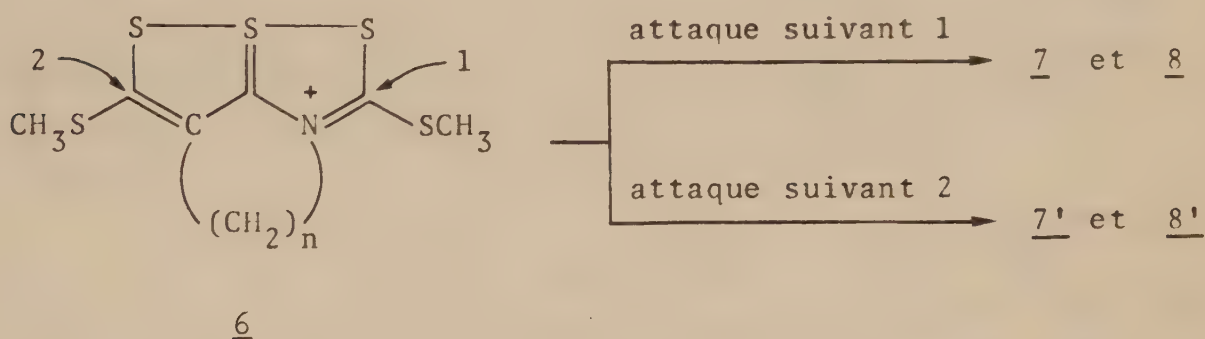


Nous exposerons aussi dans la dernière partie de ce chapitre la méthode qui nous a permis de lever cette indétermination.

V - DETERMINATION DES STRUCTURES DES COMPOSES 7 et 8

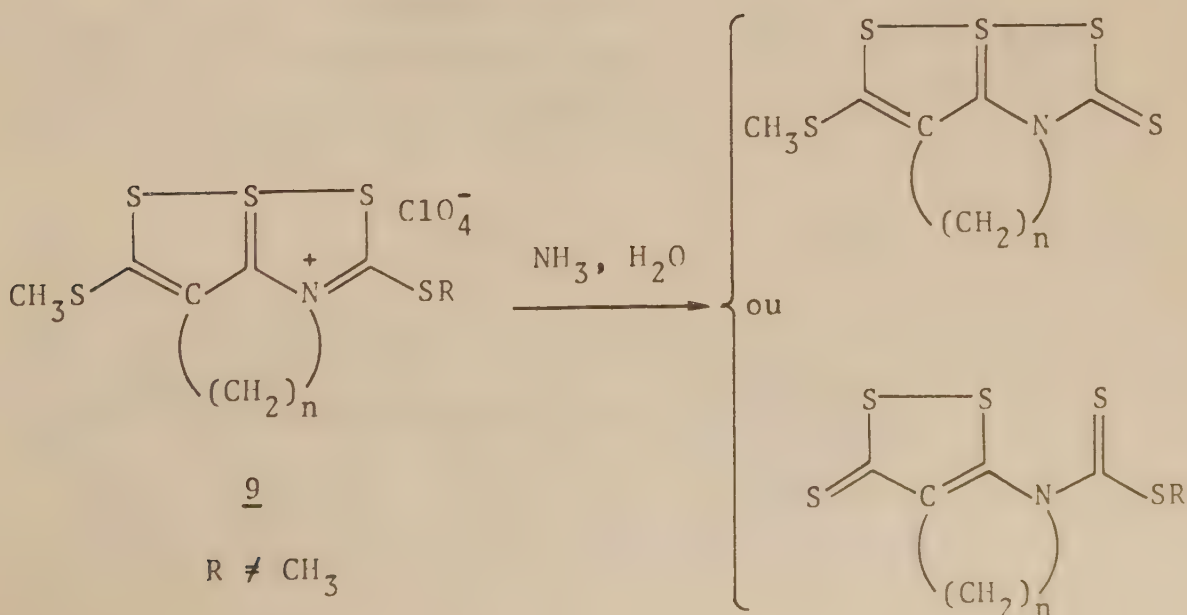
a) Choix de la méthode

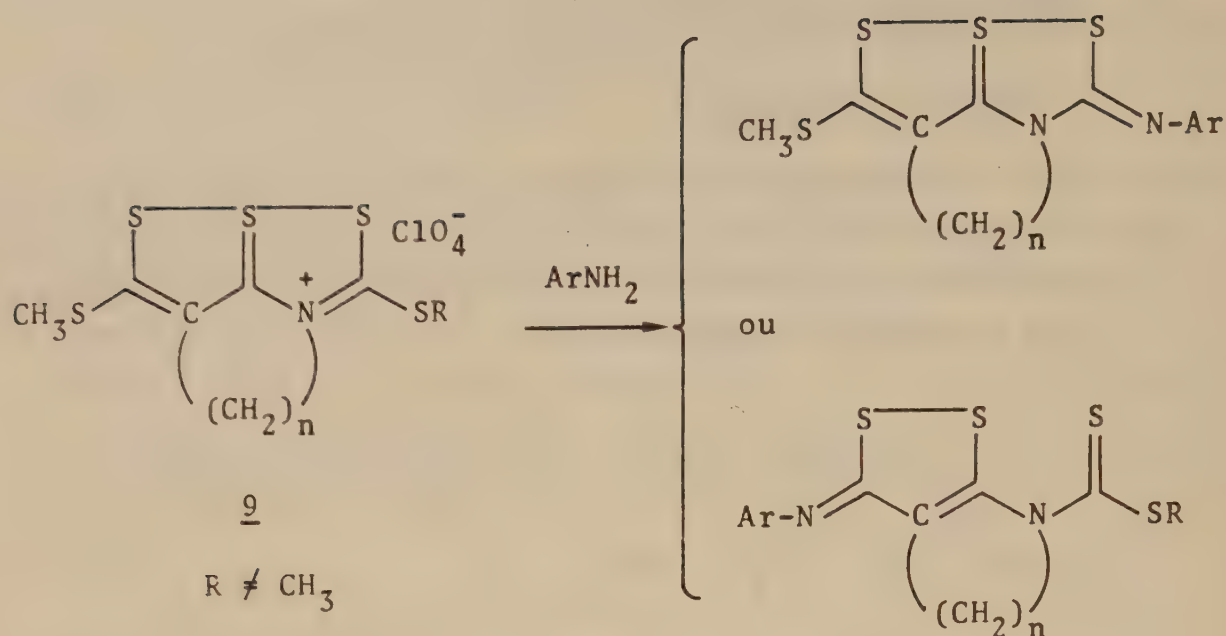
Les mécanismes proposés pour la formation des composés 7 et 8 sont tout à fait comparables. Dans les deux cas, l'attaque du perchlorate 6 se porte sur l'un ou l'autre des carbones porteurs d'un groupement S-méthyle.



Le motif $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3 \\ | \end{array}$ ne subissant pas l'attaque étant conservé pendant toute la réaction.

Ces observations nous ont conduit à effectuer ces réactions sur un perchlorate 9 comportant deux groupements S-alkylés différents :

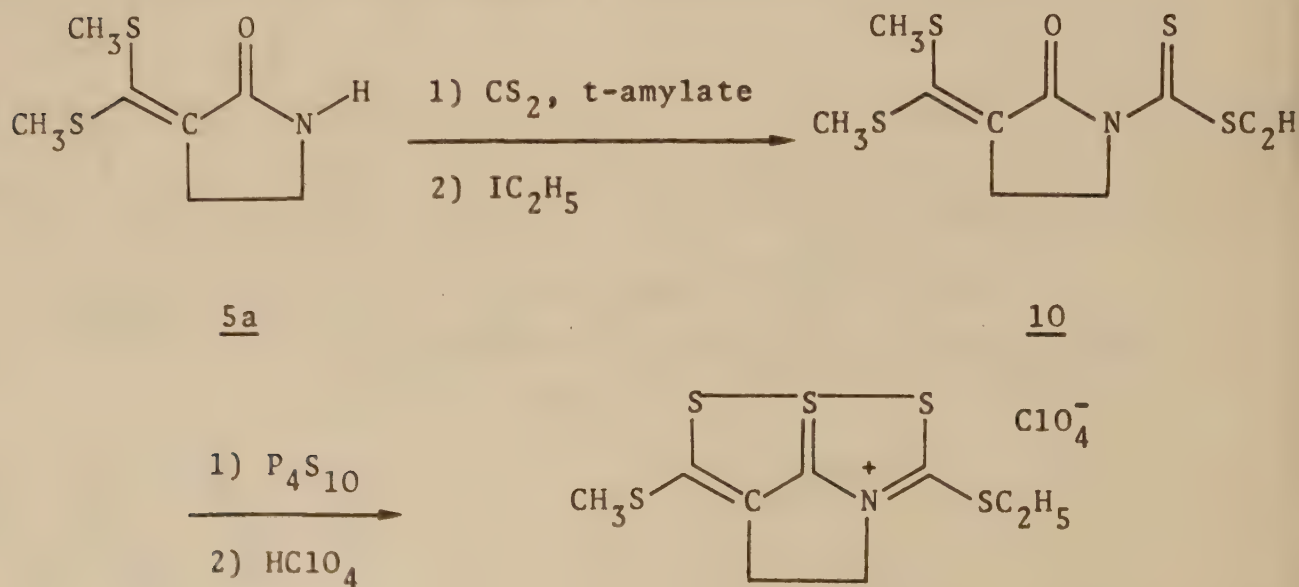




Les composés que l'on pourrait obtenir dans ce cas n'étant plus isomères deux à deux, le choix entre les structures possibles devient immédiat.

b) Préparation du perchlorate 9

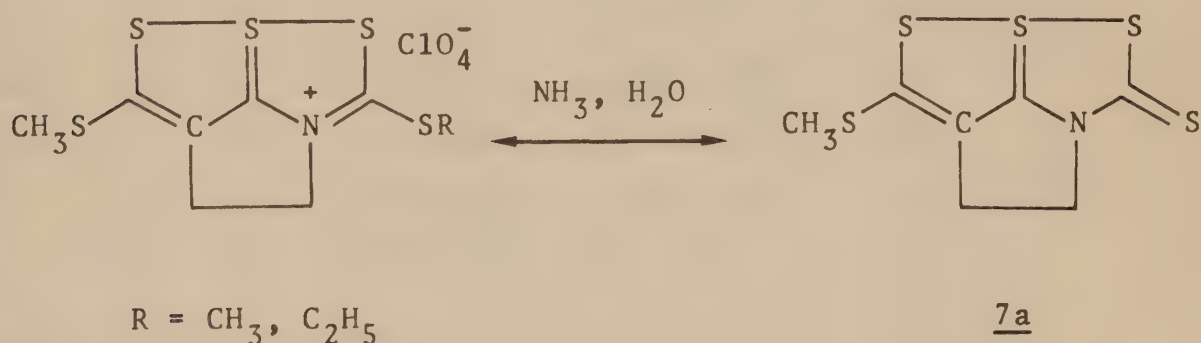
Le perchlorate 9 a été obtenu d'après la séquence suivante :



La condensation du sulfure de carbone sur le composé 5 n'est effective que pour la pyrrolidinone. L'ambiguïté relative aux structures 7 et 8 n'a donc pu être levée avec certitude que pour les dérivés correspondants. On peut toutefois raisonnablement admettre un comportement identique dans la série du caprolactame.

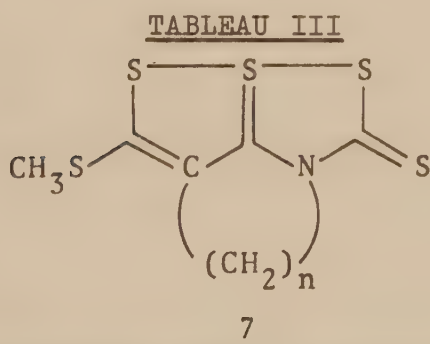
c) Détermination de la structure du composé 7a

Par action de l'ammoniac sur le perchlorate 9, on obtient un composé orange fondant à 205-207°C. Le point de fusion mélangé de ce composé avec le composé 7a ne présente pas de dépression, les spectres IR sont identiques. On a donc la réaction :



La structure 7'a est donc à éliminer.

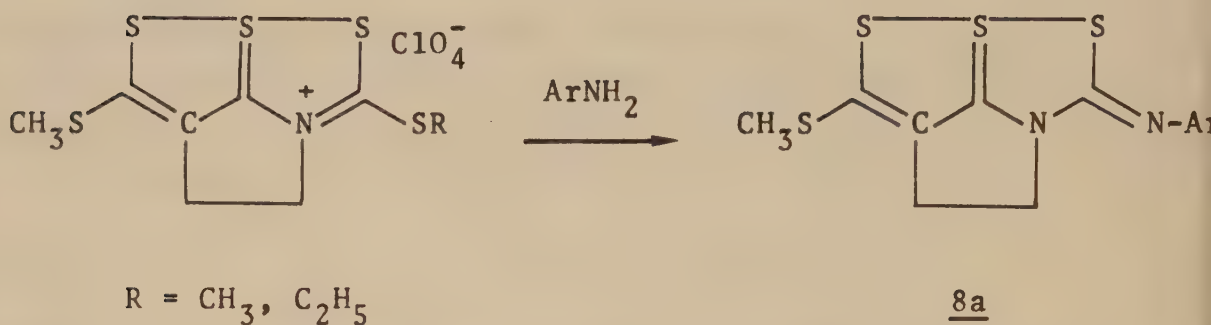
Les composés 7 sont rassemblés au tableau III ci-dessous :



Composés	n	F°C	Rdt %
<u>7a</u>	2	206-209	25
<u>7b</u>	4	159-162	41

d) Détermination de la structure du composé 8a —

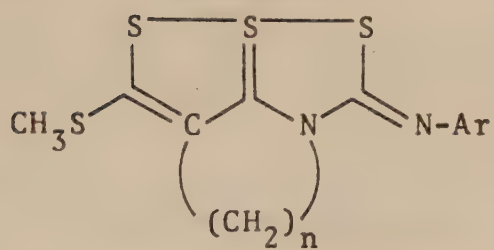
Un cheminement analogue nous permet de choisir entre les structures 8a et 8'a. Par action de la p-toluidine sur le perchlorate 2, on obtient le même composé (spectre de RMN et analyse centésimale) que par action de la p-toluidine sur le perchlorate 6a :



La structure 8'a est donc à éliminer.

Le tableau IV rassemble les caractéristiques des composés 8.

TABLEAU IV



8

Composés	n	Ar	F°C	Rdt %
<u>8a₁</u>	2	C ₆ H ₅	178-179	60
<u>8b₁</u>	4	C ₆ H ₅	147-149	20
<u>8a₂</u>	2	p-CH ₃ C ₆ H ₄	190-193	72
<u>8b₂</u>	4	p-CH ₃ C ₆ H ₄	154-156	22
<u>8a₃</u>	2	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	188-190	75
<u>8b₃</u>	4	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	168-170	30

PARTIE EXPERIMENTALE

I - [Bis (méthylthio) méthylène] -3 oxo-2 pyrrolidine carbodithioate-1 de méthyle 2a et [bis (méthylthio) méthylène] -3 oxo-2 perhydroazépine carbodithioate-1 de méthyle 2b

A une solution benzénique (150 cm^3) d'amylate tertiaire de sodium 2N, refroidie dans la glace, on ajoute lentement et sous bonne agitation une solution benzénique de lactame (0,1 mole) et de 15,2 g de sulfure de carbone (0,2 mole). On poursuit l'agitation 1 heure après l'addition, puis on laisse reposer le mélange pendant 3 heures, à la température ordinaire. Le sel de sodium formé précipite. On refroidit à nouveau le mélange réactionnel après dilution par environ 50 cm^3 de benzène. On ajoute sous bonne agitation 42,6 g d'iodure de méthyle (0,3 mole). La solution benzénique est lavée par de l'eau, séchée sur sulfate de sodium et concentrée. Le résidu est chromatographié sur alumine désactivée par 5 % d'eau.

Le composé 2a est cristallisé dans l'éthanol :

Cristaux jaunes. F° : 117°C . Rdt : 25 %.

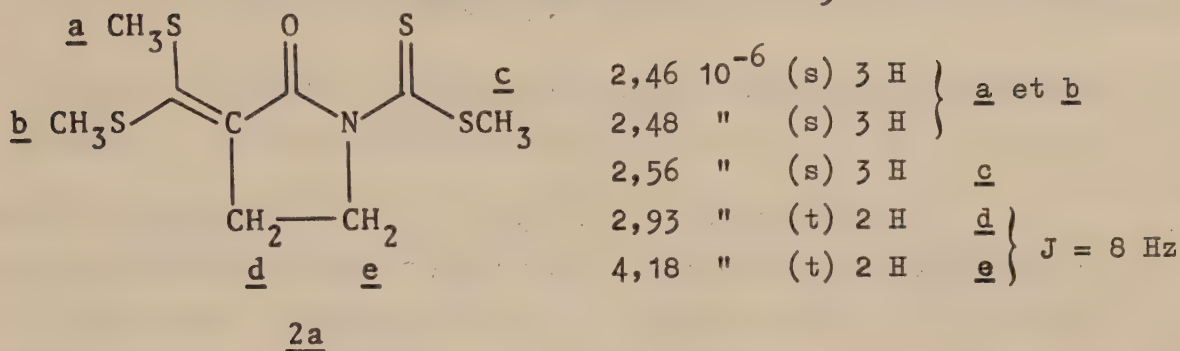
Analyse : $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NOS}_4$	Calc. % :	C 38,68	H 4,69	S 45,90
	Tr. :	38,66	4,83	45,96

Le composé 2b est cristallisé dans le cyclohexane :

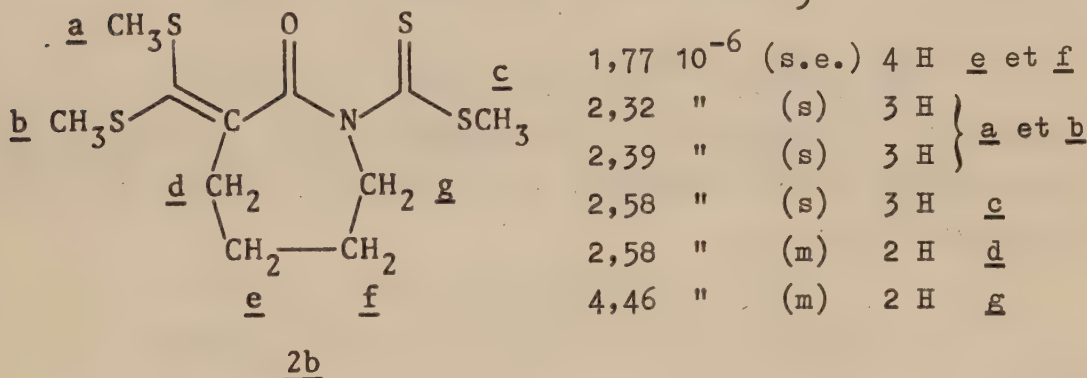
Cristaux jaunes. F° : $54-56^\circ\text{C}$. Rdt : 59 %.

Analyse : $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NOS}_4$	Calc. % :	C 42,96	H 5,57	N 4,45	S 41,71
	Tr. :	43,27	5,53	4,47	41,84

Spectre de RMN de 2a (solvant CDCl_3)



Spectre de RMN de 2b (solvant CDCl_3)



II - N-benzoylpyrrolidinone-2 3a et N-benzoylcaprolactame 3b

L'action du chlorure de benzoyle sur la pyrrolidinone-2 dans la pyridine, fournit la N-benzoylpyrrolidinone-2 3a.

Cristaux blancs. F° : 92°C (87).

Le N-benzoylcaprolactame 3b est préparé selon (88) par action du chlorure de benzoyle sur le caprolactame en présence de N,N-diméthylaniline.

Cristaux blancs. F° : $67-69^\circ\text{C}$.

III - Condensation du sulfure de carbone sur la N-benzoylpyrrolidinone 3a

L'action successive de sulfure de carbone et d'iodure de méthyle sur la N-benzoylpyrrolidinone-2 est conduite comme précédemment. Le produit de la réaction fournit par cristallisation dans l'éthanol, la benzoyl-1 [bis(méthylthio) méthylène] -3 pyrrolidinone-2

4a attendue. F° : 111-112°C. Rdt : 60 %.

Analyse : $C_{14}H_{15}NO_2S_2$	Calc. % : C	57,31	H	5,15	S	21,86
	Tr. :	57,33		5,17		21,83

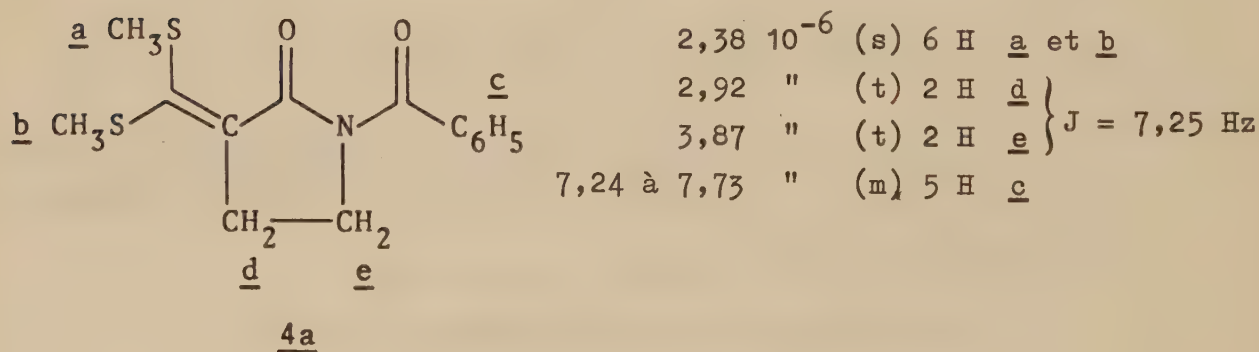
Les eaux mères sont concentrées et filtrées sur alumine. La solution jaune recueillie par élution avec du benzène laisse déposer des cristaux jaunes de [bis (méthylthio) méthylène] -3 oxo-2 pyrrolidine carbodithioate-1 de méthyle 2a avec un rendement de 5 %.

En achevant la chromatographie par lavage de la colonne à l'éthanol, on recueille la [bis (méthylthio) méthylène]-3 pyrrolidinone-2 5a dont on achève la purification par cristallisation dans l'acétate d'éthyle.

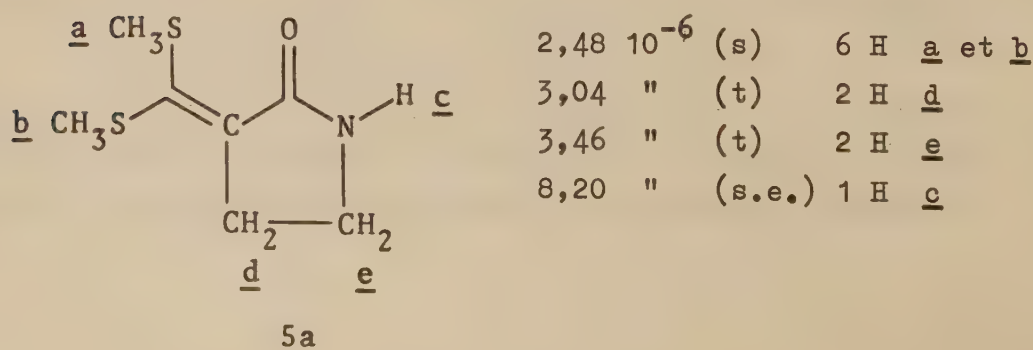
Cristaux blancs. F°:107-108°C. Rdt : 10 %.

Analyse : $C_7H_{11}NO_2S$	Calc. % :	C 44,41	H 5,86	S 33,88
	Tr. :	44,50	5,98	33,94

Spectre de RMN de 4a (solvant CDCl₃)



Spectre de RMN de 5a (solvant CDCl_3)



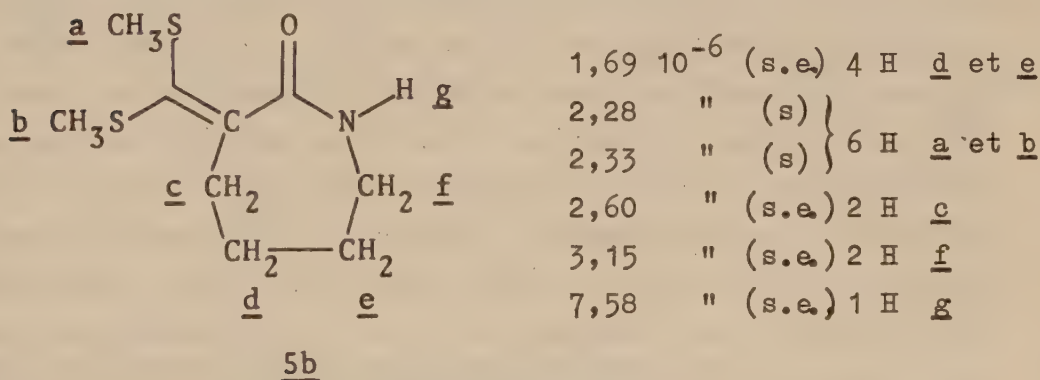
IV - Condensation du sulfure de carbone sur le N-benzoylcaprolactame 3b

La réaction est conduite comme pour la N-benzoylpyrrolidinone. Il y a débenzoxylation dans les conditions de la réaction. Après chromatographie sur colonne d'alumine, on récupère par élution par du benzène le composé triméthylé 2b avec un rendement de 15 %. Une élution ultérieure à l'éthanol fournit le [bis (méthylthio) méthylène] -3 oxo-2 perhydroazépine 5b, dont la purification est achevée par cristallisation dans l'acétate d'éthyle.

Cristaux beiges . F° : 145-147°C. Rdt : 35 %.

Analyse : $C_9H_{15}NOS_2$	Calc. % :	C 49,73	H 6,95	N 6,44
	Tr. :	49,98	6,98	6,19

Spectre de RMN de 5b (solvant CDCl_3)



V - Action du nickel de Raney sur le composé triméthylé 2b

On ajoute 5 g de dérivé triméthylé 2b à une suspension de 50 g de nickel de Raney fraîchement préparé, dans 250 cm³ d'acétone. On porte à reflux pendant 4 heures. On élimine le nickel par filtration et concentre le filtrat par distillation. Le résidu, dissous dans l'acétate d'éthyle, fournit le composé 5b avec un rendement de l'ordre de 2 %.

Le point de fusion mélangé des cristaux obtenus par cette voie et par celle décrite au paragraphe précédent est sans dépression. Il y a identité des spectres IR des échantillons des deux provenances.

Un spectre IR enregistré sur un appareil Unicam SP 200 montre assez bien les raies caractéristiques suivantes :

3100 cm^{-1}	ν_{NH} associé
3000 cm^{-1}	ν_{CH} des CH_2 et CH_3
1640 cm^{-1}	ν_{CO} amide
1560 cm^{-1}	bande amide II

VI - Perchlorate de diméthylthio-2,5 trithia-1,6,6a S^{IV} azonia-2a dihydro-3,4 cyclopenta [c,d] pentalène 6a et perchlorate de diméthylthio-2,5 trithia-1,6,6a S^{IV} azonia-2a tétrahydro-2,3,4,5 cyclohepta [c,d] pentalène 6b

5 g de dérivé triméthylé 2 et 10 g de pentasulfure de phosphore dans 100 cm^3 de sulfure de carbone, sont portés à ébullition pendant environ 3 heures. On chasse le sulfure de carbone et on reprend le résidu par une solution acétique d'acide perchlorique (80 cm^3 d'acide acétique et 30 cm^3 d'acide perchlorique à 70 %). On laisse en contact à température ambiante plusieurs heures, puis on chauffe progressivement le mélange au bain-marie, pour achever la réaction et dissoudre le sel formé. La solution résultante est filtrée, et le filtrat est dilué par de l'eau ; le perchlorate précipite. Il est essoré, lavé à l'éther de pétrole et cristallisé dans l'acide acétique.

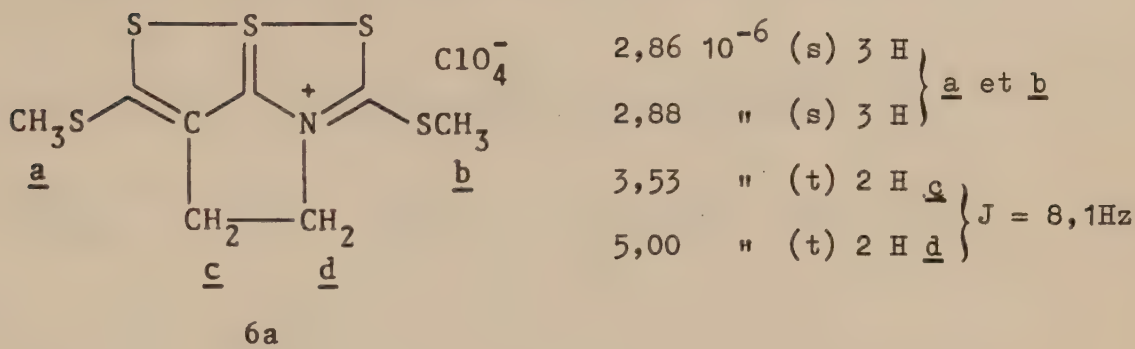
Composé 6a, cristaux jaunes. F° : 270°C. Rdt : 60 %.

Analyse :	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClNO}_4\text{S}_5$	Calc. % :	C 25,29	H 2,65	S 42,20
		Tr. :	25,46	2,68	42,20

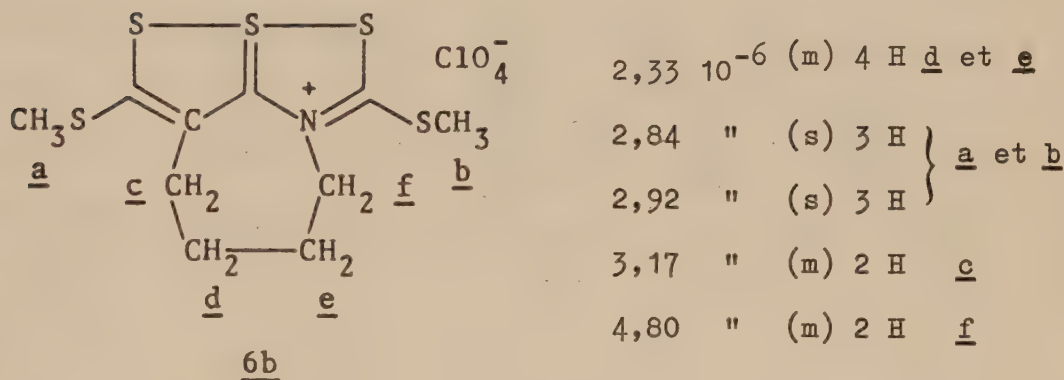
Composé 6b, cristaux orange . F° : 190-193°C. Rdt : 41 %.

Analyse :	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClNO}_4\text{S}_5$	Calc. % :	C 29,44	H 3,46	S 39,39
		Tr. :	29,62	3,44	39,81

Spectre de RMN du composé 6a (solvant CF_3COOD)



Spectre de RMN du composé 6b (solvant CF_3COOD)



VII - Action de l'ammoniac sur les perchlorates 6

A 2 g de perchlorate 6 en suspension dans 50 cm^3 d'éthanol, on ajoute quelques cm^3 d'une solution d'ammoniac diluée au demi. On chauffe 1 heure au bain-marie. Le mélange eau-éthanol est évaporé. Le résidu est repris par du benzène, lavé plusieurs fois à l'eau. La couche benzénique est évaporée et chromatographiée sur colonne d'alumine. Après élution par du benzène, on recueille le composé 7. La purification est achevée par cristallisation dans un mélange benzène-éthanol.

Composé 7a, cristaux orange. F° : 206-209°C. Rdt : 28 %.

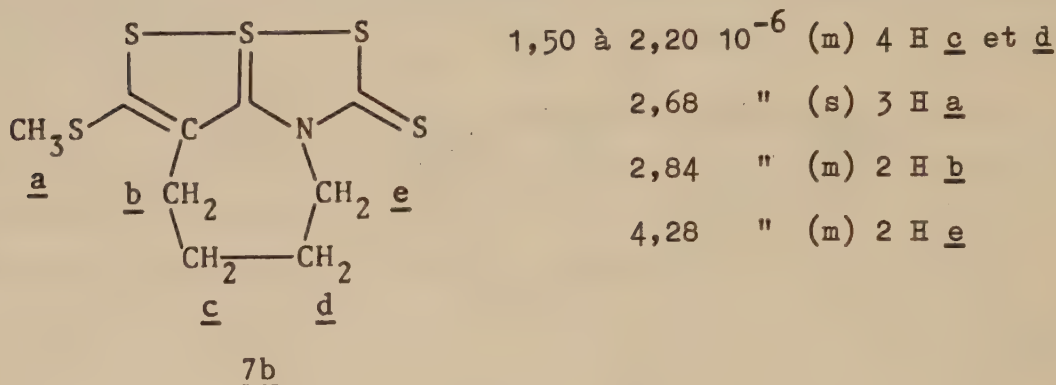
Analyse: $C_7H_7NS_5$ Calc. % : C 31,67 H 2,66 S 60,40
Tr. : 31,97 2,72 60,15

Composé 7b, cristaux rouges. F° : 159-162°C. Rdt : 41 %.

Analyse : $C_9H_{11}NS_5$ Calc. % : C 36,83 H 3,78 S 54,62
Tr. : 37,64 3,78 54,43

Le composé 7a présente une solubilité dans les solvants usuels trop faible pour que le spectre de RMN ait pu être enregistré.

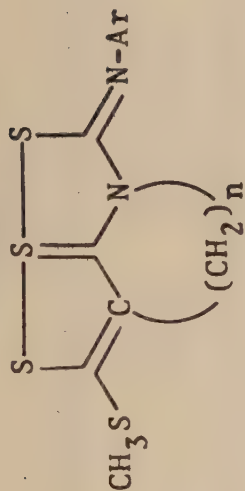
Spectre de RMN du composé 7b (solvant $CDCl_3$)



VIII - Action des arylamines sur les perchlorates 6

A 1 g de perchlorate 6 en suspension dans 50 cm³ d'éthanol, on ajoute sous agitation un excès d'arylamine. On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution. On chasse l'éthanol, le résidu est repris par du benzène et chromatographié sur alumine. La solution obtenue par élution par du benzène fournit des cristaux jaunes que l'on cristallise dans l'éthanol. Les tableaux V, VI et VII rassemblent respectivement les analyses centésimales et les spectres de RMN des composés préparés.

TABLEAU V



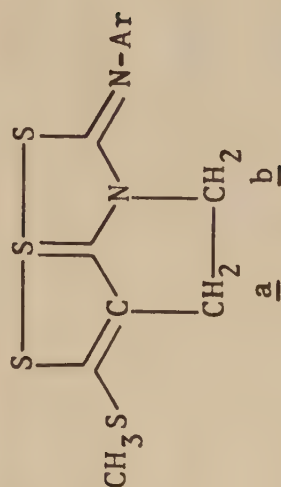
$n = 2$ 8a

$n = 4$ 8b

Composés	n	Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
<u>8a₁</u>	2	C ₆ H ₅	178-179	60	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ S ₄	Calc. % : C 48,11 Tr. : 48,57	H 3,73 3,39	S 39,53 39,65
<u>8b₁</u>	4	C ₆ H ₅	147-149	20	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ S ₄	Calc. % : C 51,10 Tr. : 49,06	H 4,57 4,44	S 36,38 35,11
<u>8a₂</u>	2	p-CH ₃ C ₆ H ₄	190-193	72	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ S ₄	Calc. % : C 49,67 Tr. : 48,61	H 4,17 4,21	S 37,89 38,09
<u>8b₂</u>	4	p-CH ₃ C ₆ H ₄	154-156	22	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ S ₄	Calc. % : C 52,42 Tr. : 52,62	H 4,95 4,73	S 34,99 34,04
<u>8a₃</u>	2	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	188-190	75	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ OS ₄	Calc. % : C 47,43 Tr. : 47,58	H 3,98 3,90	S 36,18 36,16
<u>8b₃</u>	4	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	168-170	30	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ OS ₄	Calc. % : C 50,23 Tr. : 50,31	H 4,74 4,83	S 33,53 33,49

TABEAU VI

Spectres de RMN des composés 8a (solvant CDCl_3)

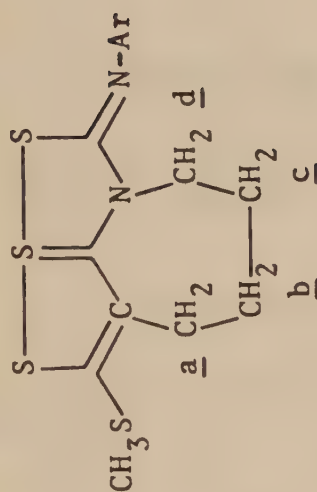


8a

Composés	Ar	Interprétations			
		-S-CH ₃	-CH ₂ - <u>a</u>	-CH ₂ - <u>b</u>	Aromatiques
<u>8a.1</u>	C ₆ H ₅	2,59 (s)	3,20 (t) J = 8,5 Hz	4,38 (t) J = 8,5 Hz	6,76 à 7,26 (m)
<u>8a.2</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₅	2,59 (s)	3,21 (t) J = 8,65 Hz	4,37 (t) J = 8,65 Hz	CH ₃ 2,29 (s) 6,80 et 7,03 (2d) Σ J = 8,5 Hz
<u>8a.3</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	2,63 (s)	3,25 (t) J = 8,5 Hz	4,42 (t) J = 8,5 Hz	CH ₃ 3,80 (s) 6,87 et 7,06 (2d) Σ J = 8,5 Hz

TABLEAU VII

Spectres de RMN des composés 8b



8b

Composés	Ar	Interprétations					
		-CH ₂ -CH ₂ - <u>b</u>	-S-CH ₃	CH ₂ <u>a</u>	CH ₂ <u>d</u>	Aromatiques	CH ₃
<u>8b₂</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	1,96 (m)	2,66 (s)	2,73 (m)	4,26 (m)	6,95 et 7,18 (2d) ΣJ = 8,2 Hz	2,35 (s)
<u>8b₃</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	2,11 (s.e.)	2,70 (s)	3,13 (s.e.)	4,53 (m)	6,97 et 7,39 (2d) ΣJ = 9 Hz	3,83 (s)

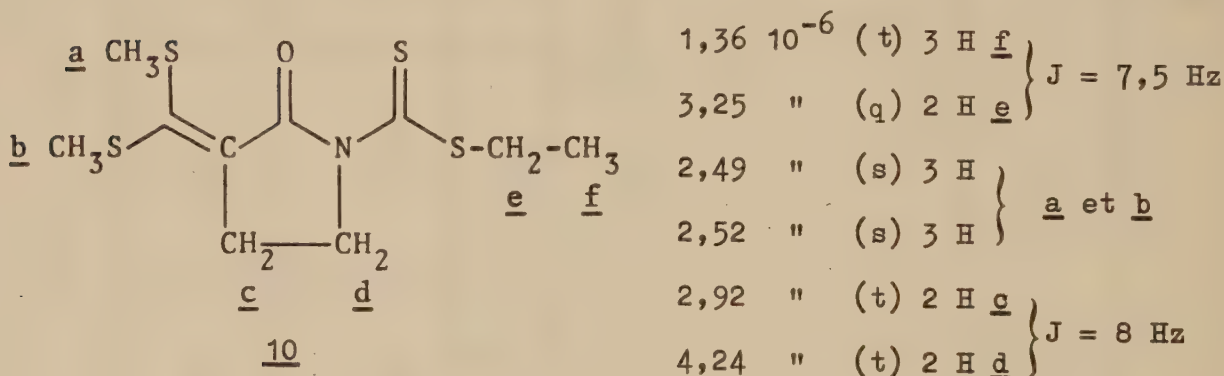
IX - [Bis (méthylthio) méthylène] -3 oxo-2 pyrrolidine carbodithioate
d'éthyle 10

A 10 cm³ d'une solution d'amylate tertiaire de sodium 2N refroidie dans la glace, on ajoute sous agitation, 3,78 g de composé 5a et 1,52 g de sulfure de carbone. Après l'addition on laisse reposer le mélange une journée. On refroidit à nouveau, et on ajoute 3,12 g d'iodure d'éthyle. Après une journée supplémentaire de repos, on dilue à l'eau. La couche benzénique est lavée, séchée et évaporée. Le résidu est repris par du benzène et chromatographié sur alumine. Après élution par du benzène, on recueille le composé 10 qui est cristallisé dans l'éthanol.

Cristaux jaunes. F° : 81-83°C. Rdt : 38 %.

Analyse : C₁₀H₁₅NOS₄ Calc. % : C 40,92 H 5,15 S 43,70
Tr. : 41,30 5,17 43,64

Spectre de RMN du composé 10 (solvant CDCl₃)



X - Perchlorate d'éthylthio-2 méthylthio-5 trithia-1,6,6a S^{IV} azonia-2a dihydro-3,4 cyclopenta [c,d] pentalène 2

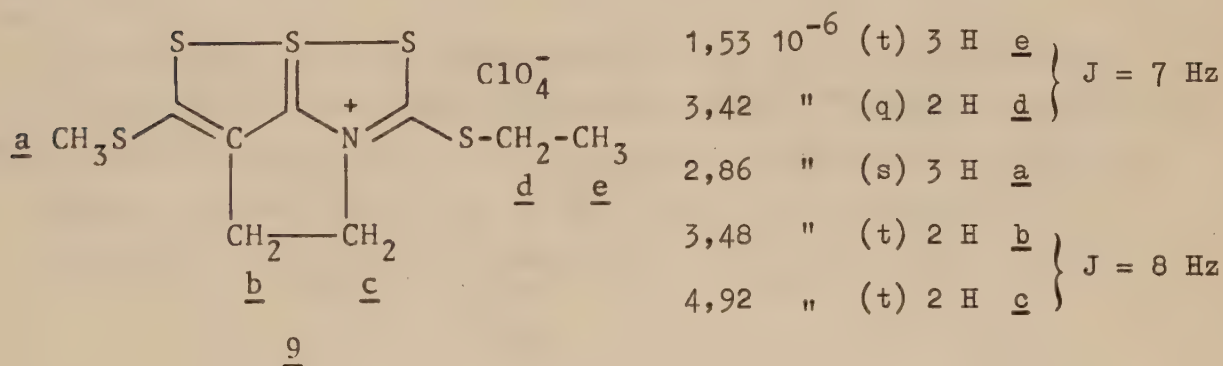
L'action du pentasulfure de phosphore puis de l'acide perchlorique sur le composé 10 est menée comme dans la préparation du perchlorate 6 (paragraphe VI).

Le précipité de perchlorate 2 obtenu en diluant la solution acétique par un égal volume d'eau est purifié par cristallisation dans l'éthanol.

Cristaux jaunes. F° : 197-200°C. Rdt : 65% .

Analyse : C₉H₁₂ClNO₄S₅ Calc. % : C 27,98 H 3,07 S 40,70
Tr. : 28,00 3,03 40,81

Spectre de RMN du composé 2 (solvant CF₃COOD)



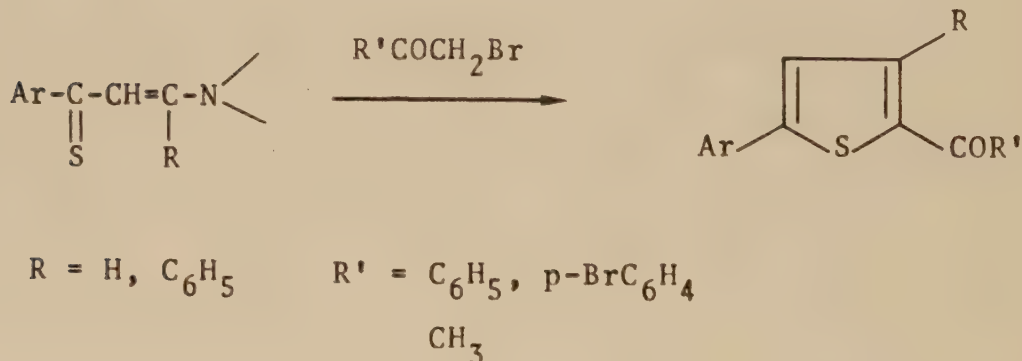
XI - Action de l'ammoniac et de la p-toluidine sur le perchlorate 2

Ces réactions sont menées avec les modes opératoires décrits aux paragraphes VII et VIII. Les rendements sont du même ordre.

CONCLUSION

Dans la première partie de notre travail, nous avons mis en évidence la réactivité 1-4 des vinylogues de thioamides.

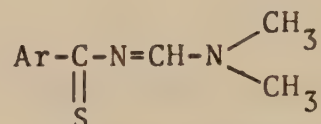
Opposés aux α -bromocétones, ces composés conduisent aux acyl-2 thiophènes avec de bons rendements :



Les cétènes (cétène, phénylcétène, dichlorocétène) réagissent également en 1-4 sur les vinylogues de thioamides pour donner des 2H-thiopyrannones-2 diversement substituées :

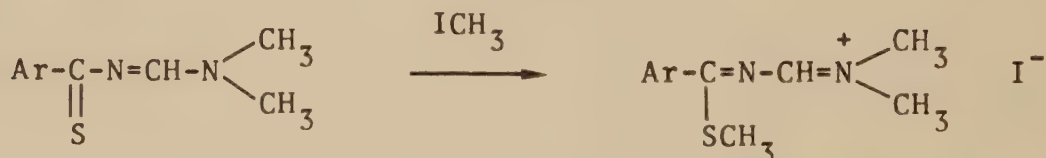
Les vinylogues de thioamides apparaissent donc comme de bons précurseurs d'hétérocycles sulfurés. Leurs homologues oxygénés traités dans les mêmes conditions ne se prêtent pas à de telles réactions de cycloaddition.

Dans la deuxième partie de ce travail , nous avons abordé l'étude des N,N-diméthyl N'-thioaroylformamidines :

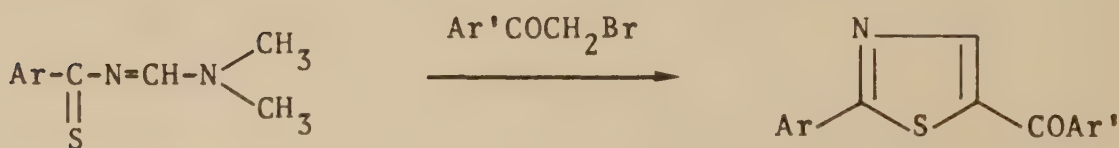


Ces composés apparaissent moins stables que les vinylogues de thioamides, en particulier la liaison imine est très sensible à l'hydrolyse. Aussi, un certain nombre de réactions qui avaient été effectuées sur les aminopropènethiones n'ont pu être reproduites ici.

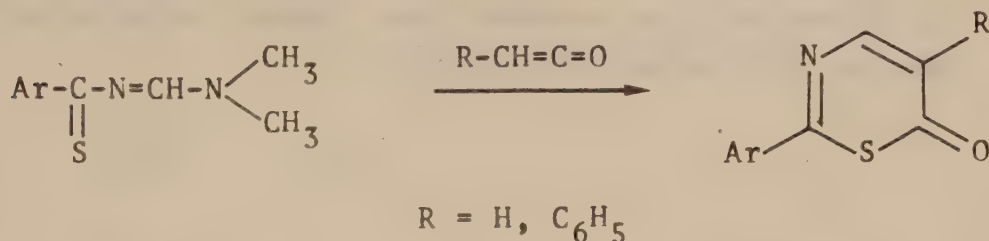
Cependant, soumises à l'action de l'iodure de méthyle, les N,N-diméthyl N'-thioaroylformamidines ont le même comportement que les vinylogues de thioamides et conduisent aux iodures de N,N-diméthyl N'-méthylthiobenzylidène formamidinium :



L'action des cétones α-bromées conduit aux aroyl-5 aryl-2 thiazoles :



Opposés aux cétènes (cétène et phénylcétène) ces composés fournissent des aryl-2 et diaryl-2,5 6H-thiazine-1,3 ones-6 :



Les aryl-2 6H-thiazine-1,3 thiones-6 ont été obtenues par sulfuration des composés oxygénés correspondants par le pentasulfure de phosphore.

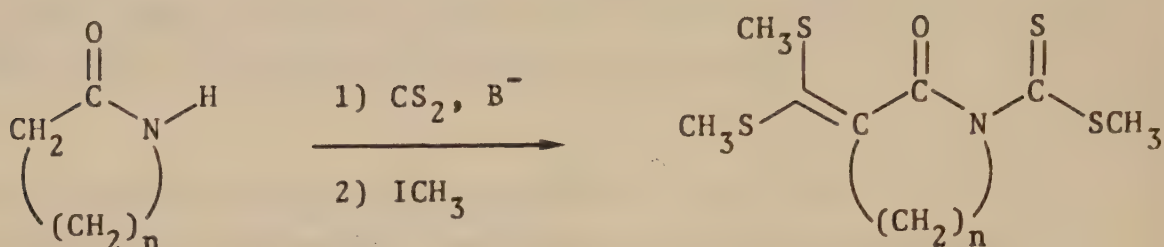
L'étude des N'-thioaroylformamidines donnera lieu, nous l'espérons, à des développements ultérieurs. Il s'agira en premier lieu de réaliser la synthèse de composés de ce type comportant un motif aminé différent du groupement diméthylamino. En effet, les propriétés chimiques des vinylogues de thioamides dépendant pour une large part de la nature de leur groupement aminé, nous espérons qu'il peut en être de même dans le cas des N'-thioaroylformamidines.

Dans la troisième partie de ce travail, nous avons étudié la réaction de condensation du sulfure de carbone en milieu basique sur les lactames : pyrrolidinone-2 et caprolactame.

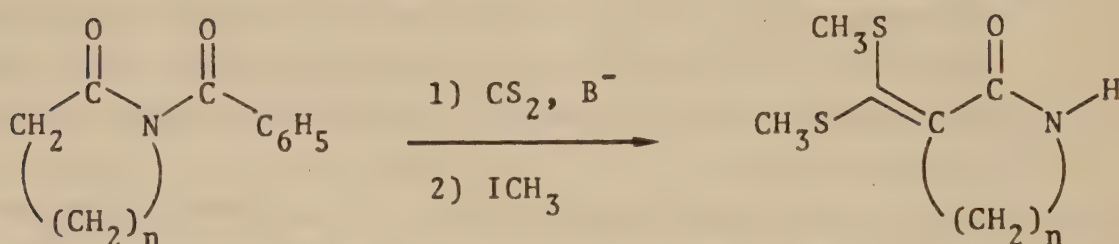
Nous pouvions espérer obtenir par cette voie des acides dithiocarbamiques ou des dithiocarbamates, composés à applications multiples. D'autre part, l'utilisation industrielle de dérivés de la pyrrolidinone comme désulfurants pouvait également motiver cette étude.

Les lactames présentent deux centres nucléophiles susceptibles de condenser le sulfure de carbone (le CH_2 en α du CO et le $>\text{NH}$). Dans un premier stade, nous avons étudié la possibilité de condenser sélectivement le sulfure de carbone sur l'un ou l'autre des sites nucléophiles des lactames.

Par condensation directe, quelles que soient les proportions de réactifs utilisées il se fixe toujours deux molécules de sulfure de carbone sur les lactames, pour conduire après action de l'iodure de méthyle à un dérivé triméthylé :

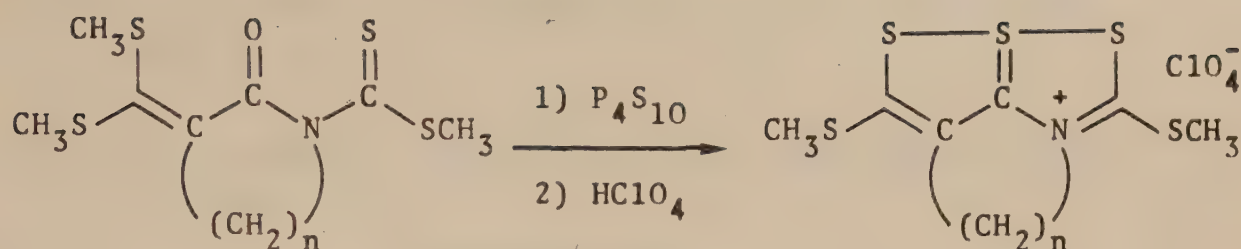


Le composé correspondant à une monocondensation du sulfure de carbone sur le CH_2 en α du carbonyle, peut être obtenu par réaction entre le lactame N-benzoylé et le sulfure de carbone :

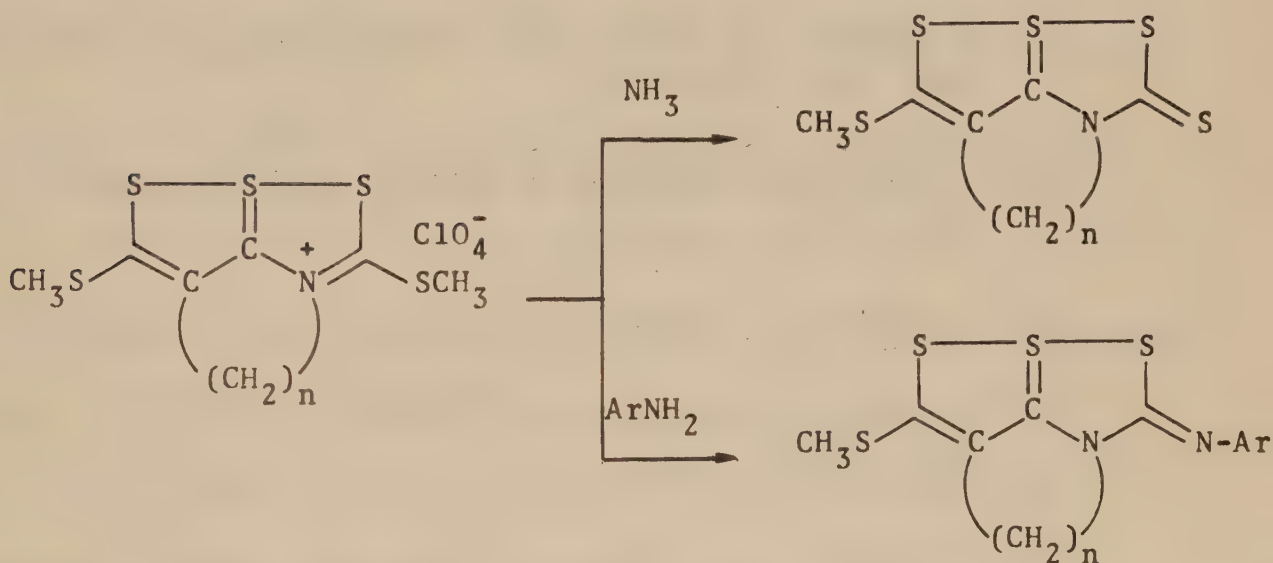


Il n'a pas été possible jusqu'à présent, de préparer le composé correspondant à une monocondensation du sulfure de carbone sur le groupement >N-H .

La sulfuration par le pentasulfure de phosphore suivie d'un traitement par l'acide perchlorique des dérivés triméthylés obtenus, nous a conduit à des sels de structure aza-3 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalénique :



Soumis à l'action de l'ammoniac ou des amines aromatiques, ces sels subissent les réactions suivantes :



Il n'y a pas d'ambiguïté sur la structure des produits obtenus dans ces conditions, c'est toujours le groupement méthylthio en position 2 qui est éliminé.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. QUINIOU et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., Fr., 1964, 450.
- (2) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., Fr., 1966, 1699 ; 1969, 127.
- (3) G. DUGUAY, H. QUINIOU et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., Fr., 1967, 4485.
- (4) G. DUGUAY et H. QUINIOU, Bull. Soc. chim., Fr., 1970, 1918.
- (5) F. CLESSE, A. RELIQUET et H. QUINIOU, C.R. Acad. Sci., Paris, 1971, 272 (C), 1049.
- (6) C. METAYER et G. DUGUAY, C.R. Acad. Sci., Paris, 1971, 273 (C), 1457.
- (7) D. LEAVER, D.M. Mc KINNON et W.A.H. ROBERTSON, J. chem. Soc., 1965, 32.
- (8) F. CLESSE et H. QUINIOU, Bull. Soc. chim., Fr., 1969, 1940.
- (9) J. LIEBSCHER et H. HARTMANN, Z. Chem., 1972, 418.
- (10) K. KAMIENSKA-TRELA, U. DABROWSKA et J. DABROWSKI, Bull. de l'Acad. Polonaise des Sci., série des Sciences Chimiques, 1971, XIX (9), 549.

- (11) J. DABROWSKI et K. KAMIENSKA-TRELA, Org. magn. Resonance, 1972, 4, 421.
- (12) J.P. PRADERE, G. BOUET et H. QUINIOU, Tetrahedron Letters, 1972, 33, 3471.
- (13) F. CLESSE et H. QUINIOU, C.R. Acad. Sci., Paris, 1971, 272 (C), 326.
- (14) M. BARD, Thèse de doctorat de spécialité, Nantes, 1973.
- (15) E.J. SMUTNY, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 208.
- (16) J.P. PRADERE et H. QUINIOU, Ann. Chim. (Italie), 1973, 63, 563.
- (17) H. WEIDINGER et H. EILINGSFELD, Belg. Patent 629972 (1963) ; German Patent Application (DOS) 23.3.1962 (Badische Anilin und Soda Fabrik A.G.) ; C.A., 1964, 61, 1803.
- (18) E.J. SMUTNY, W. TURNER, E.D. MORGAN et R. ROBINSON, Tetrahedron Letters, 1967, 23, 3785.
- (19) P. DEMERSEMAN, N.P. BUU-HOI et R. ROYER, J. chem. Soc., 1954, 4193.
- (20) N.P. BUU-HOI et N. HOAN, Rec. trav. chim. Pays Bas, 1950, 69, 1053.
- (21) G. PFISTER-GUILLOUZO et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., Fr., 1963, 153.
- (22) W. STEINKOPF et H.J.V. PETERSDORFF, Ann. Chem., 1940, 543, 126.
- (23) N.P. BUU-HOI et N. HOAN, Rec. Trav. chim., Pays-Bas, 1950, 69, 1455.

- (24) N. KIM SON, F. CLESSE, H. QUINIOU et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., Fr., 1966, 3466.
- (25) S. GRONOWITZ et R.A. HOFFMAN, Ark. Kemi., 1960, 16 44, 539.
- (26) T. MASAOKI et H. NOSAKI, Bull. chem. Soc. Jap., 1970, 43 (6), 1917.
- (27) Synthèses Organiques, Volume II, traduction française, Masson & Cie, Editeurs, 1949, p. 209.
- (28) A. VOGEL, Practical Organic Chemistry, 3ème édition, Longmans, 1962, p. 960.
- (29) Synthèses Organiques, Volume II, traduction française, Masson & Cie, Editeurs, 1949, p. 186.
- (30) I.L. FINAR, Organic chemistry, Longmans, 5ème édition, 1967, p. 319.
- (31) R. HUISGEN et P. OTTO, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 5922.
- (32) J.C. MARTIN, P.G. GOTT, V.W. GOODLETT et R.M. HASEK, J. org. Chem., 1965, 30, 4175.
- (33) W.T. BRADY et H.R. O'NEAL, J. org. Chem., 1967, 32, 2704.
- (34) R. MAYER, Chem. Ber., 1957, 90, 2362.
- (35) K. GEWALD, Habilitationsschrift, Technische Universität, Dresden, 1964.
- (36) K. GEWALD, J. Prakt. chem., 1966, 31, 205.
- (37) R. MAYER et P. FISCHER, Chem. Ber., 1962, 95, 1307.

- (38) G. LABAN et R. MAYER, Z. Chem., 1967, 1 (6), 227.
- (39) S. SCHEITHAUER et R. MAYER, Z. Chem., 1969, 2 (2), 59.
- (40) F.K. SPLINTER et H. AROLD, J. Prakt. chem., 1968, 38 (3-4), 142.
- (41) A. ROEDIG, G. MAERKL et V. SCHAAL, Chem. Ber., 1962, 95, 2844.
- (42) H. BEHRINGER et A. GRIMM., Ann. Chem., 1965, 682, 188.
- (43) R. MAYER et J. WEHL, Angew. Chem., 1965, 77, 261.
- (44) J. WEHL, R. MAYER et G. LABAN, Ger. East., 46457, 1966; C.A., 1968, 65, 8880 g.
- (45) R. MAYER, G. LABAN et M. WIRTH, Ann. Chem., 1967, 703, 140.
- (46) F. CLESSE et H. QUINIOU, C.R. Acad. Sci., Paris, 1969, 268 (C), 637.
- (47) R. MAYER et W. BROY, dans Advances in Heterocyclic Chemistry, par A.R. KATRITZKY et A.J. BOULTON, Academic Press, 1967, 8, p. 219.
- (48) M. FOURNIAL, D.E.A. Nantes, 1972.
- (49) R. MAYER et G. SPEYER, Unpublished material, dans Advances in Heterocyclic Chemistry, par A.R. KATRITZKY et A.J. BOULTON, Academic Press, 1967, 8, p. 230.
- (50) G. BIGNARDI, F. EVANGELISTI, P. SCHENONE et A. BARGANA, J. Heterocyclic Chem., 1972, 9, 1071.
- (51) N.K. KOCHETKOV, Izvest. Akad. Nank. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nank., 1954, 47.

- (52) N.K. KOCHETKOV, M.G. IVANOVA et A.N. NESMEYANOV, *Izvest. Akad. Nank. S.S.S.R. Otdel. Khim. Nank.*, 1956, 676.
- (53) F. CLESSE, J.P. PRADERE et H. QUINIOU, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1973, 586.
- (54) G. HEDESTRAND, *Zeitschr. Physical Chemic., (B)*, 1929, 2, 428.
- (55) D. GONBEAU, Thèse de 3ème cycle, Pau, 1971.
- (56) A. VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, 3ème édition, Longmans, 1962, p. 372.
- (57) Y. MOLLIER et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1961, 614.
- (58) M. BARD, J.C. MESLIN et H. QUINIOU, *J. chem. Soc., Chem., Comm.*, 1973, 672.
- (59) M. BARD, G. DUGUAY et H. QUINIOU, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 1972, 274 (C), 1641.
- (60) J.C. MESLIN et H. QUINIOU, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 1971, 273 (C), 148.
- (61) S. VEIBEL, *Identification des substances organiques*, Masson & Cie, Paris, 1957, p. 261.
- (62) H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHÖN et G. STOPP, *Ann. Chem.*, 1961, 641, 1.
- (63) H. MEERWEIN, *Organic Syntheses*, 1966, 46, 113.
- (64) O. PILOTY et H. STEINBOK, *Chem. Ber.*, 1902, 35, 3113.
G.W. PEROLD, A.P. STEGN et F.V.K. REICHE, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, 79, 462.

- (65) A. VOGEL, Pratical Organic Chemistry, 3ème édition, Longmans, 1956, p. 719.
- (66) H. ERLÉNMEYER et R. MARBET, *Helv. chim. Acta*, 1949, 29, 1946.
- (67) N.K. KOCHETKOV, E.E. NIFANT'EV et N.V. MOLODTOV, *Zur. obschchei Khim.*, 1959, 29, 2330.
- (68) K.A. MAIER, O. HROMATKA, *Monatsch. chem.*, 1971, 102 (1), 102.
- (69) J. CROUSIER et J. METZGER, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1967, 4134.
- (70) E. ZIEGLER, U. ROSSMANN, F. LITVAN et H. MEIER, *Monatsch. chem.*, 1962, 93, 34.
- (71) E. ZIEGLER et R. WOLF, *Monatsch. chem.*, 1964, 95, 1061.
- (72) E. ZIEGLER et E. STEINER, *Monatsch. chem.*, 1964, 95, 147.
- (73) E. ZIEGLER (to Giegy Chemical corp) U.S. 3062816, 1962.
- (74) E. ZIEGLER et E. STEINER, *Monatsch. chem.*, 1965, 96, 411.
- (75) THORN, G.D. and L.R.A., Amsterdam, Elsevier Pub., Co 1962 C.A., 57, 16368 c.
- (76) R. ZAHRADNIK, *Chem. Tech., Berlin*, 1959, 11, 546, C.A. 54, 22428 f.
- (77) A. THUILLIER et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1959, 1398 ; 1962, 2182, 2187, 2194.
- (78) P. RIOULT et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1965, 3315 ; 1968, 4477.
- (79) G. DUGUAY, Thèse Nantes, 1970.

- (80) N. LOZAC'H, dans *Advances in heterocyclic chemistry*, par A.R. KATRITZKY et A.J. BOULTON, Academic Press, 1971, 13, p. 161.
- (81) H. BEHRINGER et D. WEBER, *Chem. Ber.*, 1964, 97, 2567.
- (82) J.L. DEROCQUE, M. PERRIER et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1968, 2062.
- (83) F. GERSON, R. GLEITER, J. HEINZER et H. BEHRINGER, *Angew. chem., Ind. Ed. Engl.*, 1970, 2 (4), 306.
- (84) H. ASBJOERN et M. LARS, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1972, 3, 182.
- (85) G. LANG et J. VIALLE, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1967, 2865.
- (86) H. BEHRINGER et D. BENDER, *Chem. Ber.*, 1967, 100, 4027.
- (87) F. KORTE et H.J. SCHULZE-STEINER, *Chem. Ber.*, 1962, 95, 2444.
- (88) R.C. O'NEILL et R.J. TULL, *Brevet Merk & Co., Inc.*, 1959, U.S. 2877220 ; C.A. 1959, 53, 13064 d.
- (89) H.K. HALL, M.K. BRANDT et R.M. MASON, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, 80, 6420.
- (90) G. REINISCH, *Brevet Faserforsch, Textil tech.*, 1962, n° 1354956 ; C.A. 1963, 59, 2953 h.
- (91) L.G. DONARUMA, R.P. SCHELIA et S.D. SCHONFELD, *J. Heterocyclic chem.*, 1964, 1 (1), 48.
- (92) R.L. AUGUSTINE, Marcel Dekker, Inc, New-York, 1965, p. 131.
- (93) C. PAULMIER, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1965, 2463.
- (94) G. DUGUAY et H. QUINIOU, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1972, 637.

METHODES DE MESURE

POINTS DE FUSION

Ils ont été déterminés à l'aide d'un microscope à platine chauffante KOFLER, microscope RCH (C. REICHERT).

CHROMATOGRAPHIES

Les chromatographies ont été effectuées sur colonne d'alumine PROLABO neutre désactivée à 5 % ou sur gel de silice HOPKIN et WILLIAMS LTD.

SPECTRES IR

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM SP 200 ou BECKMAN IR 9 ; les mesures sont faites sur les substances dispersées dans le bromure de potassium.

SPECTRES DE RMN

Ils ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre VARIAN A-60 ou VARIAN A-60-A.

La position des signaux observés est donnée par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne. Lorsque les résultats concernent des séries de composés regroupés dans des tableaux, δ est multiplié par 10^6 et les couplages sont exprimés en hertz (Hz). Les systèmes AA' BB' sont interprétés en première approximation comme des systèmes A₂ B₂.

Abréviations utilisées :

s : singulet	s.e : singulet élargi	d : doublet
t : triplet	q : quartet	m : multiplet

ANALYSES

Les microanalyses citées ont été effectuées par le SCM du CNRS de CAEN.

$C_7H_7NS_5$	Dihydro-2,3 méthylthio-5 éthano-3,4 trithia-1,6,6a S ^{IV} aza-3 pentalène thione-2.....	146, 151, 159
$C_7H_{11}NOS_2$	[Bis (méthylthio) méthylène] -3 oxo-2 pyrrolidine.....	142, 150, 156
$C_8H_{10}ClNO_4S_5$	Perchlorate de diméthylthio-2,5 éthano-3,4 trithia-1,6,6a S ^{IV} azonia-3 pentalène.....	145, 146, 147, 151, 152, 159
$C_9H_6OS_2$	Thiényl-2':6 2H-thiopyrannone-2.....	33, 36, 67
$C_9H_6S_3$	Thiényl-2':6 2H-thiopyrannethione-2.....	39, 40, 70
$C_9H_{11}NS_5$	Dihydro-2,3 méthylthio-5 butano-3,4 trithia-1,6,6a S ^{IV} aza-3 pentalène thione-2.....	146, 151, 160
$C_9H_{12}ClO_4S_5$	Perchlorate d'éthylthio-2 méthylthio-5 éthano-3,4 trithia-1,6,6a S ^{IV} azonia-3 pentalène.....	150, 151, 152, 165
$C_9H_{13}NOS_4$	[Bis (méthylthio) méthylène] -3 oxo-2 pyrrolidine carbodithioate-1 de méthyle.....	140, 141, 142, 145, 155
$C_9H_{15}NOS_2$	[Bis (méthylthio) méthylène] -3 oxo-2 perhydroazépine.....	143, 157
$C_{10}H_7NOS$	Phényl-2 thiazine-1,3 one-6.....	120, 121, 130
$C_{10}H_7NS_2$	Phényl-2 thiazine-1,3 thione-6.....	120, 122, 132
$C_{10}H_{12}N_2O$	N,N-diméthyl N'-benzoylformamidine.....	97, 105
$C_{10}H_{12}N_2S$	N,N-diméthyl N'-thiobenzoylformamidine.....	95, 96, 106

$C_{10}H_{14}ClNO_4S_5$	Perchlorate de diméthylthio-2,5 butano-3,4 trithia-1,6,6a S ^{IV} azonia-3 pentalène.....	145, 146, 147, 159
$C_{10}H_{15}NOS_4$	[Bis (méthylthio) méthylène] -3 oxo-2 pyrrolidine carbodi-thioate-1 d'éthyle.....	150, 164
$C_{11}H_7BrOS$	p-Bromophényl-6 2H-thiopyrannone-2.....	33, 35, 67
$C_{11}H_7BrS_2$	p-Bromophényl-6 2H-thiopyrannethione-2.....	39, 40, 70
$C_{11}H_7ClOS$	p-Chlorophényl-6 2H-thiopyrannone-2.....	33, 35, 67
$C_{11}H_7ClS_2$	p-Chlorophényl-6 2H-thiopyrannethione-2.....	39, 40, 70
$C_{11}H_8OS$	Phényl-6 2H-thiopyrannone-2.....	33, 35, 67
$C_{11}H_8S_2$	Phényl-6 2H-thiopyrannethione-2.....	39, 40, 70
$C_{11}H_9NOS$	p-Tolyl-2 thiazine-1,3 one-6.....	120, 121, 130
$C_{11}H_9NOS_2$	p-Méthoxyphényl-2 thiazine-1,3 thione-6.....	120, 122, 132
$C_{11}H_9NO_2S$	p-Méthoxyphényl-2 thiazine-1,3 one-6.....	120, 121, 130
$C_{11}H_9NS_2$	p-Tolyl-2 thiazine-1,3 thione-6.....	120, 122, 132
$C_{11}H_{14}N_2OS$	N,N-diméthyl N'-thioanisoylformamidine.....	95, 96, 106
$C_{11}H_{14}N_2S$	N,N-diméthyl N'-thiotoluoylformamidine.....	95, 96, 106
$C_{11}H_{15}IN_2S$	Iodure de N,N-diméthyl N'-(méthylthiophényl) méthylène formamidineum.....	102, 103, 109
$C_{11}H_{17}NOS_4$	[Bis (méthylthio) méthylène] -3 oxo-2 perhydroazépine carbodi-thioate-1 de méthyle.....	140, 141, 143, 144, 145, 154

$C_{12}H_9BrOS$	Acétyl-2 p-bromophényl-5 thiophène.....	13, 17, 24
$C_{12}H_9ClOS$	Acétyl-2 p-chlorophényl-5 thiophène.....	13, 17, 24
$C_{12}H_{10}OS$	Acétyl-2 phényl-5 thiophène.....	13, 17, 24
$C_{12}H_{10}OS$	p-Tolyl-6 2H-thiopyrannone-2.....	33, 36, 67
$C_{12}H_{10}OS_2$	p-Méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannethione-2.....	39, 40, 70
$C_{12}H_{10}OS_2$	Méthylthio-6 phényl-5 2H-thiopyrannone-2.....	77, 87
$C_{12}H_{10}O_2S$	p-Méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannone-2.....	33, 36, 37, 67
$C_{12}H_{10}S_2$	p-Tolyl-6 2H-thiopyrannethione-2.....	39, 40, 70
$C_{12}H_{10}S_3$	Méthylthio-6 phényl-5 2H-thiopyrannethione-2.....	78, 79, 81, 88
$C_{12}H_{15}NS$	Pipéridino-3 thiényl-2':1 propène-2 thione-1.....	21
$C_{12}H_{17}IN_2OS$	Iodure de N,N-diméthyl N'-(méthylthio p-méthoxyphényl) méthylène formamidinium.....	102, 103, 109
$C_{12}H_{17}IN_2S$	Iodure de N,N-diméthyl N-(méthylthio p-méthylphényl) méthylène formamidinium.....	102, 103, 109
$C_{13}H_{12}OS$	Acétyl-2 p-tolyl-5 thiophène.....	13, 18, 24
$C_{13}H_{12}O_2S$	Acétyl-2 méthoxyphényl-5 thiophène.....	13, 18, 24
$C_{13}H_{12}N_2S_4$	Dihydro-2,3 méthylthio-5 éthano-3,4 trithia-1,6,6a S ^{IV} aza-3 pentalène N-phénylimine-2.....	153, 161, 162
$C_{13}H_{13}IS_3$	Iodure de diméthylthio-2,6 phényl-3 pyrylium.....	79, 83, 89
$C_{14}H_{14}N_2OS_4$	Dihydro-2,3 méthylthio-5 éthano-3,4 trithia-1,6,6a S ^{IV} aza-3 pentalène N-p-méthoxyphénylimine-2.....	153, 161, 162

$C_{14}H_{14}N_2S_4$	Dihydro-2,3 méthylthio-5 éthano-3,4 trithia-1,6,6a S ^{IV} aza-3 pentalène N-p-tolylimine-2.....	153, 161, 162
$C_{14}H_{15}IS_3$	Iodure d'éthylthio-6 méthylthio-2 phényl-3 pyrylium.....	81, 83, 89
$C_{14}H_{15}NO_2S_2$	Benzoyl-1 [bis(méthylthio) méthylène] -3 oxo-2 pyrrolidine.....	142, 156
$C_{15}H_9BrOS_2$	p-Bromobenzoyl-2 thiényl-2' : 5 thiophène.....	12, 16, 22
$C_{15}H_{10}OS_2$	Benzoyl-2 thiényl-2':5 thiophène.....	12, 16, 22
$C_{15}H_{10}OS_2$	Phényl-3 thiényl-2':6 2H-thiopyrannone-2.....	44, 47, 72
$C_{15}H_{10}S_3$	Phényl-3 thiényl-2':6 2H-thiopyrannethione-2.....	48, 73
$C_{15}H_{16}N_2S_4$	Dihydro-2,3 méthylthio-5 butano-3,4 trithia-1,6,6a S ^{IV} aza-3 pentalène N-phénylimine-2.....	153, 161
$C_{15}H_{19}NO_3S_3$	Méthylthio-3 morpholino-5 phényl-4 dihydro-5,6 dithiine-1,2 dioxyde-1,1.....	85, 91
$C_{16}H_{10}BrNOS$	p-Bromobenzoyl-5 phényl-2 thiazole.....	113, 114, 116, 128
$C_{16}H_{11}NOS$	Benzoyl-5 phényl-2 thiazole.....	113, 114, 128
$C_{16}H_{11}NOS$	Diphényl-2,5 6H-thiazine-1,3 one-6.....	124, 125, 133
$C_{16}H_{15}BrClNOS$	p-Bromophényl-6 chloro-3 pipéridino-4 2H-thiopyrannone-2.....	53, 54, 75
$C_{16}H_{15}Cl_2NOS$	Chloro-3 p-chlorophényl-6 pipéridino-4 2H-thiopyrannone-2.....	53, 54, 75
$C_{16}H_{16}ClNOS$	Chloro-3 phényl-6 pipéridino-4 2H-thiopyrannone-2.....	53, 54, 75
$C_{16}H_{16}ClNO_3S$	Chloro-3 p-méthoxyphényl-6 morpholino-4 2H-thiopyrannone-2.....	53, 55, 75
$C_{16}H_{18}N_2OS_4$	Dihydro-2,3 méthylthio-5 butano-3,4 trithia-1,6,6a S ^{IV} aza-3 pentalène N-p-méthoxyphénylimine-2;.....	153, 161, 163

$C_{16}H_{18}N_2S_4$	Dihydro-3,4 méthylthio-5 butano-3,4 trithia-1,6,6a S ^{IV} aza-3 pentalène N-p-tolylimine-2.....	153, 161, 163
$C_{17}H_{10}BrClOS$	p-Bromobenzoyl-2 p-chlorophényl-5 thiophène.....	12, 22
$C_{17}H_{11}BrOS$	p-Bromobenzoyl-2 phényl-5 thiophène.....	12, 15, 22
$C_{17}H_{11}BrOS$	p-Bromophényl-6 phényl-3 2H-thiopyrannone-2.....	44, 46, 72
$C_{17}H_{11}BrS_2$	p-Bromophényl-6 phényl-3 2H-thiopyrannethione-2.....	48, 49, 73
$C_{17}H_{11}ClOS$	Benzoyl-2 p-chlorophényl-5 thiophène.....	12, 15, 22
$C_{17}H_{11}ClOS$	p-Chlorophényl-6 phényl-3 2H-thiopyrannone-2.....	44, 46, 72
$C_{17}H_{11}ClS_2$	p-Chlorophényl-6 phényl-3 2H-thiopyrannethione-2.....	48, 50, 73
$C_{17}H_{12}BrNOS$	p-Bromobenzoyl-5 p-tolyl-2 thiazole.....	113, 114, 128
$C_{17}H_{12}BrNO_2S$	p-Bromobenzoyl-5 p-méthoxyphényl-2 thiazole.....	113, 128
$C_{17}H_{12}OS$	Benzoyl-2 phényl-5 thiophène.....	12, 14, 15, 22
$C_{17}H_{12}OS$	Diphényl-3,6 2H-thiopyrannone-2.....	44, 72
$C_{17}H_{12}OS$	Diphényl-4,6 2H-thiopyrannone-2.....	38, 68
$C_{17}H_{12}S_2$	Diphényl-3,6 2H-thiopyrannethione-2.....	48, 49, 73
$C_{17}H_{12}S_2$	Diphényl-4,6 2H-thiopyrannethione-2.....	41, 69
$C_{17}H_{13}NOS$	Benzoyl-5 p-tolyl-2 thiazole.....	113, 114, 128
$C_{17}H_{13}NOS$	Phényl-5 p-tolyl-2 6H-thiazine-1,3 one-6.....	124, 125, 133
$C_{17}H_{13}NO_2S$	Benzoyl-5 p-méthoxyphényl-2 thiazole.....	113, 114, 128

$C_{17}H_{13}NO_2S$	p-Méthoxyphényl-2 phényl-5 6H-thiazine-1,3 one-6.....	124, 125, 133
$C_{17}H_{18}ClNO_2S$	Chloro-3 p-méthoxyphényl-6 pipéridino-4 2H-thiopyrannone-2.....	53, 55, 75
$C_{18}H_{13}BrOS$	p-Bromobenzoyl-2 p-tolyl-5 thiophène.....	12, 22
$C_{18}H_{13}BrO_2S$	p-Bromobenzoyl-2 p-méthoxyphényl-5 thiophène.....	12, 22
$C_{18}H_{14}OS$	Phényl-3 p-tolyl-6 2H-thiopyrannone-2.....	44, 46, 72
$C_{18}H_{14}OS_2$	p-Méthoxyphényl-6 phényl-3 2H-thiopyrannethione-2.....	48, 50, 73
$C_{18}H_{14}O_2S$	Benzoyl-2 p-méthoxyphényl-5 thiophène.....	12, 16, 22
$C_{18}H_{14}O_2S$	p-Méthoxyphényl-6 phényl-3 2H-thiopyrannone-2.....	44, 47, 72
$C_{18}H_{14}S_2$	Phényl-3 p-tolyl-6 2H-thiopyrannethione-2.....	48, 50, 73
$C_{19}H_{17}NS_2$	Méthylthio-6 phényl-3 2H-thiopyranne N-p-tolylimine-2.....	79, 80, 83, 90
$C_{19}H_{17}NS_2$	Méthylthio-6 phényl-5 2H-thiopyranne N-p-tolylimine-2.....	79, 80, 81, 82, 83, 90
$C_{20}H_{19}NS_2$	Ethylthio-6 phényl-3 2H-thiopyranne N-p-tolylimine-2.....	81, 82, 83, 91
$C_{23}H_{15}BrOS$	p-Bromobenzoyl-2 diphenyl-3,5 thiophène.....	19, 25
$C_{23}H_{16}OS$	Benzoyl-2 diphenyl-3,5 thiophène.....	19, 25

